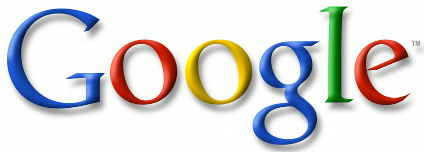
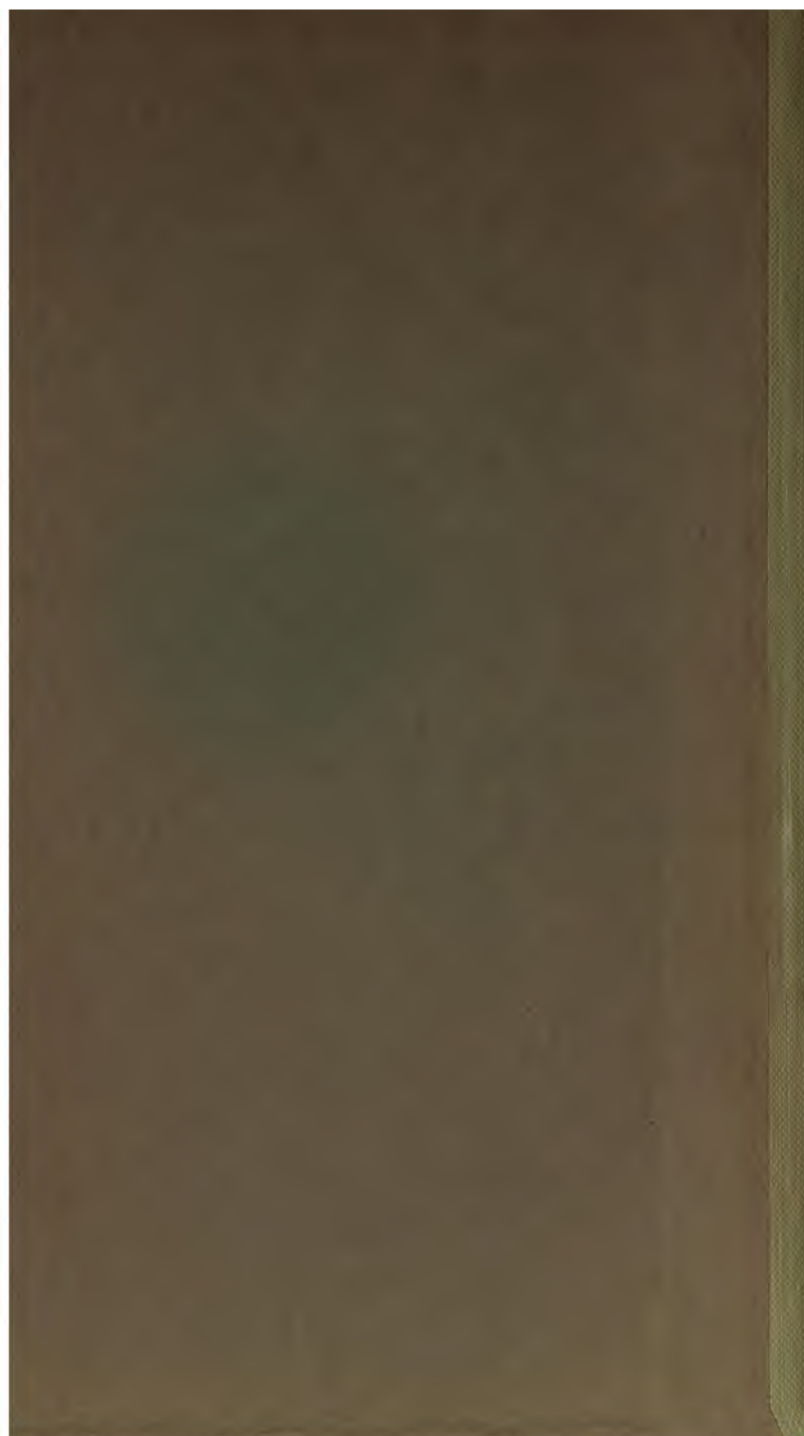
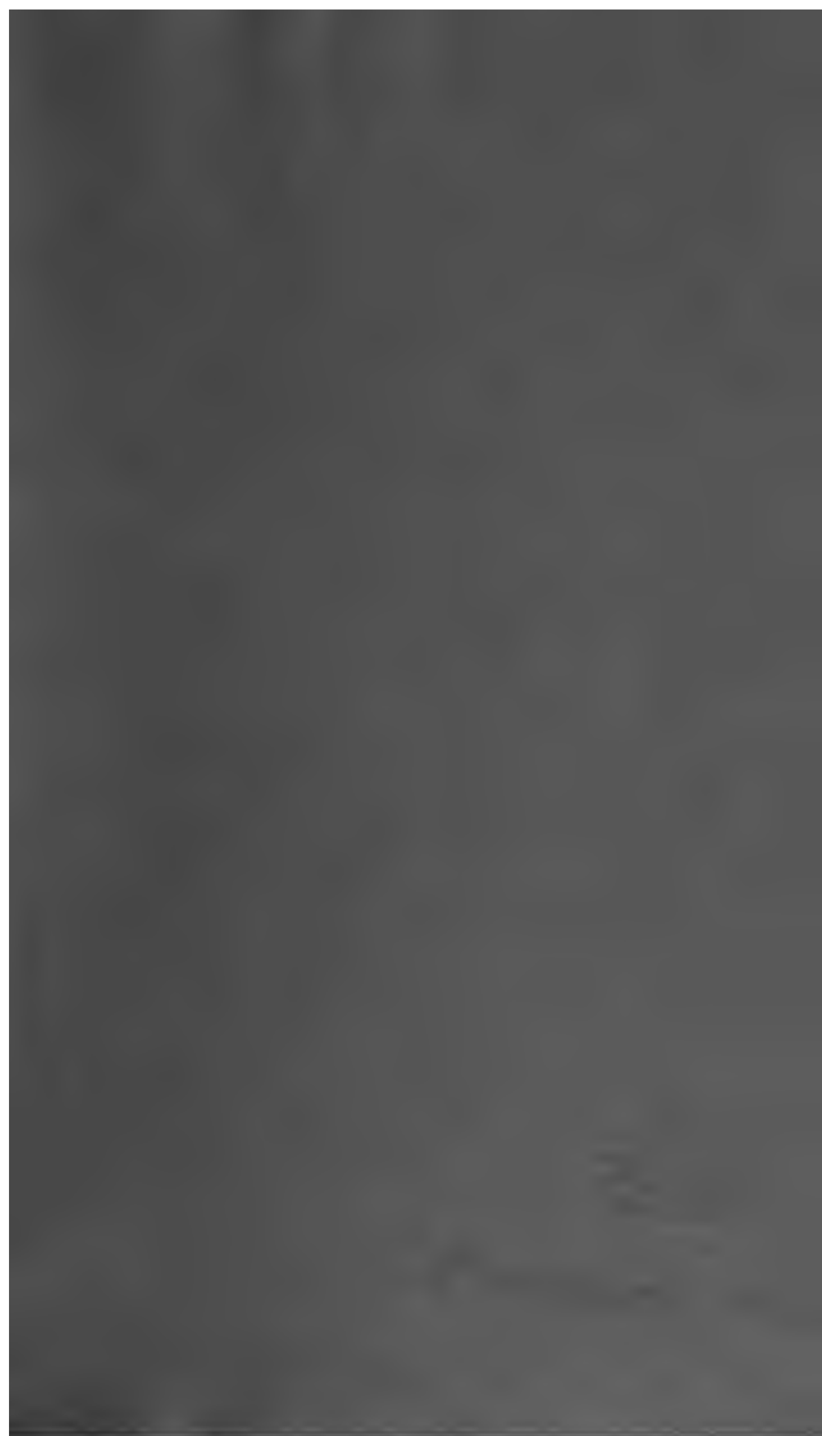














Grundriss der Chemie

gemäss

den neueren Ansichten.

Von

C. F. Rammelsberg,

Dr. und Professor an der Universität und Gewerbeakademie zu Berlin.

Vierte verbesserte Auflage.

Berlin, 1874.

C. G. Lüderitz'sche Verlagsbuchhandlung.

Carl Habel.

33. Wilhelm-Strasse. 33

Vorwort zur ersten und zweiten Auflage.

Auf dem Gebiet der organischen Chemie hat sich in der Neuzeit allmählig eine Reform der älteren Ansichten vollzogen, deren allgemeine Grundlagen das Gesammtgebiet der Wissenschaft umfassen. Wer mit dem Verfasser die Ueberzeugung theilt, dass in den modernen Anschauungen der Thatsachen ein wesentlicher Fortschritt enthalten ist, muss bedauern, dass es für den Anfänger keinen Leitfaden giebt, der die Elemente der unorganischen Chemie im Sinne jener neueren Ansichten enthält. Der vorliegende Grundriss versucht, diesem Mangel abzuhelfen, ohne sonst ein Verdienst zu beanspruchen. Ein Anhang stellt die Gesetze, Theorieen und Ansichten der heutigen Chemie zusammen, insoweit sie für das unorganische Gebiet in Betracht kommen.

Berlin, im September 1866. **C. R.**

Vorwort zur dritten und vierten Auflage.

Durch Aufnahme einer kurzen Uebersicht der organischen Verbindungen, wie sie für den ersten Unterricht in diesem Theil der Wissenschaft passend erscheint, hat der Verfasser die vorliegende neue Auflage zu einem „Grundriss der Chemie“ umgestaltet, und glaubt dadurch ihren Werth für Lehr- und Lernzwecke wesentlich erhöht zu haben.

Berlin, im September 1872 und im November 1874.

C. R.

Inhalt.

	Seite
Einleitung	1
Wasserstoff	32
Chlor	33
Brom	36
Jod	37
Fluor	39
Sauerstoff	41
Schwefel	58
Selen. Tellur	72
Stickstoff	72
Phosphor	85
Arsen	95
Antimon	99
Wismuth	104
Kohlenstoff	106
Bor	121
Silicium	123
Zirkonium	127
Thorium	127
Titan	128
Zinn	129
Tantal. Niob	134
Chrom	134
Vanadin	140
Molybdän	141
Wolfram	142
Platin	145
Platinmetalle	148
Gold	150
Silber	153
Quecksilber	159
Kupfer	164
Blei	170
Thallium	174
Indium	175

	Seite
Kadmium	175
Zink	177
Eisen	179
Mangan	188
Kobalt	194
Nickel	197
Uran	199
Aluminium	201
Beryllium	205
Cer. Lanthan. Didym	206
Yttrium. Erbium	206
Magnesium	207
Calcium	209
Strontium	213
Baryum	214
Lithium	216
Natrium	217
Kalium	222
Rubidium. Cäsium	227
Ammonium	228
Organische Verbindungen	234
Cyanverbindungen	244
Alkohole und Säuren	253
Aromatische Verbindungen	304
Harze	321
Ammoniakderivate	322
Harnsäuregruppe	339
Farbstoffe	341
Glykoside	343
Kohlenhydrate	345
Proteinstoffe	351
Gallenstoffe	353
Chemische Gesetze und Theorieen	356

Einleitung.

§. 1.

Chemie ist die Wissenschaft von den verschiedenen Arten der Materie auf der Erde; eine chemische Erscheinung ist eine solche, bei welcher die materielle Verschiedenheit der Körper hervortritt. Die Körper, aus welchen auf irgend eine Art wenigstens zwei materiell verschiedene Stoffe erhalten werden können, heifsen zusammengesetzte Körper, chemische Verbindungen; der Akt ihrer Trennung heifst chemische Zersetzung; diejenigen, welche aus solchen Zersetzungen hervorgehen, auf keine Art in materiell verschiedene Körper zerlegt werden können, heifsen einfache Körper, Elemente. Die Zahl der Elemente ändert sich je nach dem Stand der Wissenschaft, und beträgt jetzt 63.

Gegenstand der Chemie ist die Kenntnifs der Elemente und der Verbindungen, d. h. ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften, welche unter sich in enger Verbindung stehen.

Die physikalischen Eigenschaften betreffen den Aggregatzustand, die Dichte, das optische, thermische, elektrische, magnetische Verhalten etc. Die chemischen Eigenschaften eines Körpers drücken sich in seinem Verhalten zu anderen, in seiner Bildung und Zersetzung aus.

§. 2.

Physikalische Eigenschaften.

Aggregatzustand. Viele Körper kennen wir gasförmig, flüssig und fest (Wasser, Schwefel, Quecksilber, Kohlensäure)

viele nur gasförmig und flüssig (Alkohol, Schwefelkohlenstoff); viele nur flüssig und fest (viele Metalle), manche nur gasförmig (permanente Gase: Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd). Diese Kenntnifs hängt von unseren Hülfsmitteln ab. Ein fester Körper, welcher durch Wärme flüssig wird, heifst schmelzbar; die Temperatur, bei welcher dies geschieht, der Schmelzpunkt, ist bei den einzelnen sehr verschieden. Ein fester oder flüssiger Körper, welcher durch Wärme gasförmig wird, heifst flüchtig; die Temperatur, bei welcher dies geschieht, heifst bei flüssigen Körpern*) der Siedepunkt, und ist bei den einzelnen sehr verschieden. Viele Verbindungen zersetzen sich aber durch Erhitzen.

Wenn ein fester Körper flüssig, ein fester oder flüssiger gasförmig wird, so wird Wärme latent; im umgekehrten Fall wird Wärme frei.

Gasförmige Körper. Der Unterschied zwischen Gasen und Dämpfen ist nur ein relativer; Dämpfe nennt man die leichter condensirbaren (coërciblen) Gase; für chemische Betrachtungen sind sie gleich. Expansivkraft (Spannung, Tension) der Gase heifst der Druck, welchen sie ausüben. Ihr Volum steht im umgekehrten Verhältnifs zur Dichte und zum Druck (Mariottesches Gesetz). Ihre Ausdehnung durch die Wärme ist bei allen gleich grofs. Diese Eigenschaften sind für den Chemiker sehr wichtig.

Flüssige Körper. Viele gasförmige und feste Körper werden in Berührung mit flüssigen (z. B. Wasser) gleichfalls flüssig; diese Erscheinung heifst Lösung oder Auflösung. Die Löslichkeit gasförmiger Körper in flüssigen nimmt mit steigender Temperatur ab, die der festen (z. B. der Salze) in der Regel zu.

Feste Körper. Die Masse der festen Körper ist entweder amorph, d. h. ohne regelrechte Anordnung der kleinsten Theilchen, ohne bestimmte äufsere und innere Form, oder krystallisirt. Ein krystallisirter Körper hat eine von seinen übrigen Eigenschaften abhängige bestimmte äufsere Form (Krystallform) und innere Struktur (Spaltbarkeit). Viele

*) Einige feste Körper gehen unter gewöhnlichem Druck sogleich in den Gaszustand über (Arsen, Quecksilberchlorür, Chlorammonium).

Körper kennt man nur amorph (Eiweifskörper, Gummi, Stärke), viele nur krystallisirt, viele in beiden Zuständen, womit alsdann wesentliche Unterschiede in den übrigen physikalischen Eigenschaften, selbst im chemischen Verhalten verbunden sind.

Krystallform. Jeder nicht amorphe Körper hat eine bestimmte Krystallform; ein krystallisirter Körper ist stets ein eigenthümlicher; schon deshalb ist die Kenntnifs der Krystallform sehr wichtig.

Ein Krystall wird von ebenen Flächen begrenzt, welche sich in Kanten und Ecken schneiden. Sind diese Flächen sämmtlich physikalisch gleichartig, so heifst der Krystall eine einfache Form; sind sie physikalisch verschieden, so heifst er eine Combination von zwei oder mehr einfachen Formen. Jeder Fläche entspricht am Krystall eine parallele; beide können in beliebigem Abstande von einander liegen, und werden immer nur als eine betrachtet. Eine Zone ist der Inbegriff aller Flächen eines Krystalls, welche sich in parallelen Kanten schneiden.

Eine einfache Form aus drei Flächen (mit den parallelen sechs), welche sich in einem Punkt (Ecke) schneiden, heifst ein Hexaid. Es hat drei Zonen (Kantenrichtungen). Eine einfache Form aus vier Flächen (mit den parallelen acht), welche sich in einem Punkt schneiden, heifst ein Oktaid. Es hat sechs Zonen.

Die Lage (Neigung) der Flächen gegen einander ist bei den Krystallen eines Körpers unveränderlich; die Gestalt der Flächen ist veränderlich, unwesentlich, durch den veränderlichen Abstand der Parallelflächen bedingt. Die natürlichen und künstlichen Krystalle sind unsymmetrisch; sie werden für die wissenschaftliche Betrachtung auf ideale symmetrische Formen zurückgeführt.

Die Gruppirung der zahlreichen Krystallformen ist durch das Gesetz der Symmetrie gegeben. An jedem Krystall sind je zwei einander gegenüberliegende Stellen gleich gebildet, d. h. die dort auftretenden Flächen und Kanten sind gleichartig. Denkt man sich den Krystall symmetrisch, d. h. die Flächen der einfachen Form, aus welcher er besteht, oder der verschiedenen einfachen Formen, die an ihm eine Combination bilden, von einem idealen Mittelpunkte gleich weit entfernt,

und zieht man in Gedanken eine Linie, welche die beiden entgegengesetzten Symmetriepunkte verbindet und durch den Mittelpunkt geht, so ist dies eine Axe (Linie gleicher Symmetrie).

Alle Krystalle, deren Symmetriepunkte so zahlreich sind, daſs sich drei rechtwinklige und gleiche (gleichwerthige) Axen denken lassen, bilden das reguläre System. Ist eine Axe verschieden von den beiden anderen, so gehört der Krystall zum viergliedrigen System; sind alle drei Axen verschiedenwerthig, so entsteht das zweigliedrige System. Sind die Axen nicht mehr durchgängig senkrecht auf einander, so sind sie auch immer ungleich (verschiedenwerthig); stehen zwei von ihnen senkrecht, die dritte senkrecht zur einen, schief zur anderen, so gehören die betreffenden Formen zum zwei- und eingliedrigen System; stehen alle drei Axen schief, so heiſst das System das eingliedrige. Endlich giebt es Krystalle, deren Symmetrieverhältnisse die Annahme von vier Axen erlauben, von denen drei gleichwerthige in einer Ebene liegen und sich unter 60° schneiden, während die vierte verschiedene senkrecht auf jenen steht; dieses System heiſst das sechsgliedrige (rhomboedrische).

Die äuſseren Symmetrieverhältnisse der Krystalle wiederholen sich in ihrer inneren Struktur, was die Zahl, Lage und den physikalischen Werth ihrer Spaltungsrichtungen betrifft. Sie stehen ferner mit dem optischen Verhalten in genauer Verbindung.

Die Axen und die durch sie gebildeten Ebenen (Axen- oder Coordinatenebenen) gewähren ein Mittel, die Lage jeder einzelnen Fläche eines Krystalls für sich und gegen die übrigen zu bestimmen. Diese Lage gegen die Axen bestimmt das Zeichen jeder Fläche. Alle Flächen der Krystalle eines und desselben Körpers, auf die Axen ihres Systems bezogen, schneiden dieselben in rationalen (und meist einfachen) Verhältnissen. Alle von solchen Flächen gebildeten Formen machen die Krystallreihe des Körpers aus.

Heteromorphie. Sehr viele Körper haben, so weit man sie kennt, nur eine Krystallreihe; nicht wenige aber haben deren zwei oder mehre, d. h. sie krystallisiren in zwei oder mehren Formen, deren Flächen entweder einem ver-

schiedenen Symmetriegesetz (Krystallsystem) angehören oder, wenn dies dasselbe ist, in den Axenverhältnissen irrational sind. Solche Körper heifsen heteromorph (dimorph, trimorph etc.). Ein heteromorpher Körper ist natürlich in seinen verschiedenen Formen physikalisch verschieden (in Farbe, Härte, Dichte, optischem Verhalten etc.).

Isomorphie. Zwei oder mehrere chemisch (materiell) verschiedene Körper, einfache wie Verbindungen, können gleiche Krystallformen haben. Solche Körper heifsen isomorph. In vielen Fällen sind isomorphe Verbindungen zugleich analog zusammengesetzt, in anderen sind sie nur von ähnlicher, in anderen von ganz verschiedener Zusammensetzung. In keinem Fall ist die chemische Natur der Grund oder die Ursache der Isormorphie. Isomorphe Körper von analoger oder ähnlicher Zusammensetzung haben die Eigenschaft, dafs ihre Moleküle zusammen krystallisiren; diese Complexe heifsen isomorphe Mischungen.

Optische Eigenschaften. Die amorphen und die regulär krystallisirten Körper sind einfach lichtbrechend, alle übrigen doppelbrechend. Die viergliedrigen und sechsgliedrigen sind optisch einaxig, d. h. die einzelne Krystallaxe (die von den übrigen verschiedene) ist zugleich die optische Axe oder diejenige Richtung, in welcher das Licht ungebrochen hindurchgeht. Die übrigen Krystalle sind optisch zweiaxig, d. h. sie haben zwei solcher Richtungen, welche zu den Krystallaxen gleichfalls in Beziehung stehen.

Volumgewicht. Das Verhältniss des Gewichts eines Körpers, oder seiner Masse, zu seinem Volum heifst Volumgewicht, V. G. (specifisches Gewicht). Die Volumgewichte sind die Gewichte gleicher Volume. Will man sie durch bestimmte Zahlen ausdrücken, so mufs man das Gewicht eines Volums eines Körpers zur Einheit wählen.

Für die Gase ist der Wasserstoff, das leichteste Gas, die Einheit. Für flüssige und feste Körper wählt man das Wasser.

Thermische Eigenschaften. Alle Gase haben einen gleichen Ausdehnungscoëfficienten. Gleiche Gewichtsmengen der verschiedenen Körper bedürfen zu ihrer Erwärmung um dieselbe Gröfse sehr verschiedener Wärmemengen: sie haben

eine verschiedene Wärmecapacität. Setzt man die des Wassers = 1, so heifst die der übrigen ihre specifische Wärme. Dieselbe steht mit der chemischen Natur in einem bestimmten Zusammenhang.

Elektrolyse. Der elektrische Strom zersetzt unter günstigen Bedingungen jede chemische Verbindung, wobei die Bestandtheile derselben an den beiden Stellen, an welchen der Strom in den Körper eintritt (an den Polen), getrennt auftreten. Man nennt den am positiven Pol erscheinenden den elektronegativen, den am negativen Pol auftretenden den elektropositiven Bestandtheil der Verbindung.

§. 3.

Chemische Eigenschaften.

Die in Folge der Berührung chemisch verschiedener Körper eintretenden Veränderungen bestehen entweder in einer direkten Vereinigung (z. B. zwei Elemente) oder, was bei weitem am häufigsten eintritt, wenn ein einfacher Körper auf eine Verbindung, oder zwei Verbindungen auf einander wirken, in einem gegenseitigen Austausch gewisser Bestandtheile (Wechselzersetzung), bei welchem also Zersetzung und Verbindung gleichzeitig stattfinden. Jeder Vorgang dieser Art heifst ein chemischer Procefs. Sehr häufig ist er von einer Wärmeentwickelung, welche sich bis zum Erglühen der Körper steigern kann, begleitet; in solchem Fall heifst er Verbrennung.

Die chemische Wirkung der Körper auf einander erfolgt oft schon bei blofser Berührung (besonders flüssiger oder gasförmiger Körper), oft erst in höherer Temperatur (beim Erhitzen), zuweilen durch die Einwirkung des Lichts. Berührung, Wärme (elektrische Funken), Licht sind also ebensowohl die Ursache von chemischen Zersetzungen als von Verbindungen.

Die Ursache der Bildung und des Bestehens chemischer Verbindungen nennt man chemische Verwandtschaft (Affinität).

1. Gesetz der bestimmten Verbindungsverhältnisse (der chemischen Proportionen). Das Hauptkennzeichen einer chemischen Verbindung ist ihre unveränderliche Zusammensetzung. Wie eine Verbindung auch entstehen mag, immer

ist das Gewichtsverhältniſs ihrer Bestandtheile das nämliche. Das Wasser enthält gegen 1 Gewichtstheil Wasserstoff immer genau 8 Th. Sauerstoff; das Kochsalz besteht unveränderlich aus 1 Th. Natrium und 1,5435 Th. Chlor.

Wenn ein Körper, wie Chlor, sich mit anderen Körpern verbindet, wie z. B. mit Wasserstoff, Kalium, Natrium, Calcium, Blei, Silber, so sind die Mengen der letzteren ganz verschieden, die auf eine und dieselbe Menge von jenem kommen. Dasselbe ist der Fall, wenn ein anderer Körper, wie Brom oder Jod, oder Sauerstoff, oder Schwefel sich mit den genannten Körpern verbindet. Die Erfahrung hat folgende Verbindungsverhältnisse ergeben:

	100 Th. Chlor	100 Th. Brom	100 Th. Jod	100 Th. Sauerstoff	100 Th. Schwefel
		verbinden sich mit			
Wasserstoff	2,817	1,25	0,787	12,5	6,25
Kalium	109,9	48,75	30,71	487,5	243,75
Natrium	64,79	28,75	18,11	287,5	143,75
Calcium	56,34	25,0	15,75	250,0	125,0
Eisen	78,9	35,0	22,0	350,0	175,0
Kupfer	89,3	39,6	25,0	396,25	198,12
Quecksilber	281,7	125,0	78,75	1250,0	625,0
Blei	291,5	129,37	81,5	1293,7	646,85
Silber	304,2	135,0	85,0	1350,0	675,0

Die Zahlen der einen Reihe sind genau proportional denen der anderen Reihen. z. B. die Zahlen für Wasserstoff und Kalium verhalten sich stets = 1 : 39; die von Kalium und Natrium = 1 : 1,7; die von Calcium und Quecksilber = 1 : 5 u. s. w.

Aber auch umgekehrt verbinden sich

	100 Th. Wasserstoff	100 Th. Kalium	100 Th. Natrium	100 Th. Eisen	100 Th.*) Silber
			mit		
Chlor	3550	91	154,35	126,8	32,87
Brom	8000	205	347,8	285,8	74,08
Jod	12700	325,6	552,2	453,6	117,6
Sauerstoff	800	20,5	34,8	28,6	7,4
Schwefel	1600	41,0	69,6	57,2	14,8

*) Die Zahl 100 ist willkürlich gewählt.

und auch hier zeigt sich die Proportionalität der Zahlen der einzelnen Reihen, da z. B. die für Chlor und Brom stets = 1 : 1,25, für Brom und Sauerstoff = 10 : 1, für Sauerstoff und Schwefel = 1 : 2 sind.

Das Verhältnifs, in welchem sich verschiedene Körper mit einer und derselben Menge eines gegebenen verbinden, ist für ihre Verbindungen mit anderen Körpern dasselbe. Auf diesem Gesetz beruhen alle chemischen Processe. Wenn zwei Körper auf einander wirken, so erfolgt der Austausch der Bestandtheile stets in dem Verhältniss jener Zahlen.

Schwefelsaures Silber wird durch Kupfer zersetzt; das Silber scheidet sich aus, eine gewisse Menge Kupfer tritt an seine Stelle, und es entsteht schwefelsaures Kupfer. Für 17 Th. Silber treten 5 Th. Kupfer ein. (Verhältnifs 3,4 : 1 = 304,2 : 89,3 = 135 : 39,6 = 85 : 25 = 1350 : 396,25 = 675 : 198,12.)

Schwefelsaures Kupfer wird in gleicher Art durch Eisen zersetzt; dabei treten 28 Th. Eisen an die Stelle von 31,7 Th. Kupfer (78,9 : 89,3 u. s. w.).

Wenn Wasser (Wasserstoff und Sauerstoff) durch Chlor zersetzt wird, so treten 35,5 Th. Chlor an Stelle von 8 Th. Sauerstoff, und bilden mit dem 1 Th. Wasserstoff 36,5 Th. Chlorwasserstoff.

Wenn Schwefelkalium (100 Th. Kalium + 41 Th. Schwefel) durch Sauerstoff zersetzt wird, treten 20,5 Th. Sauerstoff an die Stelle von 41 Th. Schwefel.

Die angeführten Zahlen stellen die *Verbindungsgewichte* der betreffenden Körper dar. Da sie bei Körpern derselben Art diejenigen Mengen sind, nach welchen sich dieselben bei chemischen Zersetzungen austauschen, so heifsen sie auch *Aequivalente*.

So sind die Aequivalente von Wasserstoff, Kalium, Natrium, Calcium, Eisen, Kupfer, Quecksilber, Blei, Silber =

1 : 39 : 23 : 20 : 28 : 31,7 100 : 103,5 : 108.

Ebenso sind die Aequivalente von Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Schwefel =

35,5 : 80 : 127 : 8 : 16.

2. *Gesetz der vielfachen Verbindungsverhältnisse* (der multiplen Proportionen). Sehr häufig verbinden

sich zwei Körper in mehreren Verhältnissen mit einander, aber die verschiedenen Verbindungen sind stets bestimmt verschiedene Körper. Hierbei herrscht das Gesetz: Bei gleicher Menge des einen Körpers stehen die Mengen des anderen in den verschiedenen Verbindungen in einem einfachen Verhältnifs.

z. B. 7 Th. Eisen + 2 Th. Sauerstoff = Eisenoxydul
7 „ „ + 3 „ „ = Eisenoxyd
Oder
1 Th. Sauerstoff + 3,5 Th. Eisen = Eisenoxydul
1 „ „ + 2,33 „ „ = Eisenoxyd.

Die Sauerstoffmengen verhalten sich = 2 : 3, die Eisenmengen im zweiten Fall = 3 : 2.

200 Th. Quecksilber + 35,5 Th. Chlor = Quecksilberchlorür
200 „ „ + 71,0 „ „ = Quecksilberchlorid.
Oder
35,5 Th. Chlor + 200 Th. Quecksilber = Quecksilberchlorür
35,5 „ „ + 100 „ „ = Quecksilberchlorid.

Die Chlormengen verhalten sich = 1 : 2, die Quecksilbermengen = 2 : 1.

7 Th. Stickstoff + 4 Th. Sauerstoff = Stickstoffoxydul
7 „ „ + 8 „ „ = Stickstoffoxyd
7 „ „ + 12 „ „ = Salpetrige Säure
7 „ „ + 16 „ „ = Stickstoffdioxyd
7 „ „ + 20 „ „ = Salpetersäure.
Oder
20 Th. Sauerstoff mit 35 — 17,5 — 11,66 — 8,75 — 7 Th. Stickstoff.

Hier verhält sich der Sauerstoff = 1 : 2 : 3 : 4 : 5; der Stickstoff = 5 : $\frac{5}{2}$: $\frac{5}{3}$: $\frac{5}{4}$: 1.

3. Gesetz der einfachen Gasvolume. Viele Körper verbinden sich im Gaszustande direkt oder indirekt mit einander, und bilden gasförmige Verbindungen, welche ihren Gaszustand bei gewöhnlicher Temperatur entweder behalten oder sich zu flüssigen oder festen Körpern verdichten.

Gasförmige Körper verbinden sich nach einfachen Raumverhältnissen.

Dieses höchst wichtige Gesetz werde durch folgende Beispiele erläutert:

1 Vol.	Chlor	+ 1	Vol.	Wasserstoff	=	Chlorwasserstoff
1 „	Sauerstoff	+ 1	„	Stickstoff	=	Stickstoffoxyd
1 „	Stickstoff	+ 1½	„	Sauerstoff	=	Salpetrige Säure
1 „	Sauerstoff	+ 2	„	Wasserstoff	=	Wasser
1 „	„	+ 2	„	Stickstoff	=	Stickstoffoxydul
1 „	Stickstoff	+ 2	„	Sauerstoff	=	Stickstoffdioxyd
1 „	„	+ 3	„	Wasserstoff	=	Ammoniak.

Es verbindet sich sich also 1 Vol. eines Gases mit 1, 1½, 2, 3 Vol. eines anderen.

Da die Volumgewichte der einzelnen Gase die Gewichte gleicher Volume sind, so folgt aus der Volumzusammensetzung einer Verbindung zugleich das Verhältniss ihrer Verbindungsgewichte.

Ist das Volumgewicht des Wasserstoffs = 1, so ist das vom

Chlor = 35,5
Sauerstoff = 16
Stickstoff = 14,

folglich sind in

Chlorwasserstoff	1 Gth.	Wasserst. + 35,5	Gth.	Chlor	
Stickstoffoxyd	16 „	Sauerstoff + 14	„	Stickstoff	(8 + 7)
Salpetriger S.	24 „	„ + 14	„	„	(12 + 7)
Wasser	2 „	Wasserst. + 16	„	Sauerstoff	(1 + 8)
Stickstoffoxydul	16 „	Sauerstoff + 28	„	Stickstoff	(4 + 7)
Stickstoffdioxyd	32 „	„ + 14	„	„	(16 + 7)
Ammoniak	3 „	Wasserst. + 14	„	„	

Die Volumgewichte gasförmiger Elemente sind also zugleich ihre Verbindungsgewichte.

Das Volum der entstehenden gasförmigen Verbindung wird durch Versuche gefunden, oder aus ihrem Volumgewicht (bei den coërciblen Gasen, den Dämpfen, auch Dampfdichte genannt) berechnet.

1 Vol. Chlor und 1 Vol. Wasserstoff verbinden sich zu zwei Vol. Chlorwasserstoffgas.

1 Vol.	Chlor	wiegt	= 35,5
1 „	Wasserstoff	„	= 1
2 „	Chlorwasserstoff		= 36,5
1 „	„	also	= 18,25

d. h. Chlorwasserstoffgas ist 18¼ mal schwerer als (ein gleiches Vol.) Wasserstoffgas.

1 Vol. Sauerstoff = 16
2 „ Wasserstoff = 2
18

Diese 18 Gth. Wasser nehmen in Gasform den Raum von zwei Vol. ein, wie einerseits der Versuch, andererseits die Rechnung lehrt, wenn man weiſs, daſs 1 Vol. Wasserdampf = 9 ist (9mal schwerer als Wasserstoff).

1 Vol. Stickstoff = 14
3 „ Wasserstoff = 3
17

bilden wiederum zwei Vol. Ammoniakgas, weil ein Vol. desselben = 8,5 ist.

Wenn sich also einfache gasförmige Körper mit einander verbinden, so ist das Vol. der gasförmigen Verbindung entweder gleich der Summe der Vol. ihrer Bestandtheile (z. B. Chlorwasserstoff), oder kleiner als diese (Wasser, Ammoniak); im letzteren Fall tritt eine Verdichtung ein, 1 Vol. + 2 Vol., = 2 Vol., 1 Vol. + 3 Vol. = 2 Vol. (Verdichtung auf $\frac{2}{3}$ oder $\frac{1}{2}$).

4. Theorie der Moleküle und Atome. Alle Gase, einfache wie zusammengesetzte, haben gewisse physikalische Eigenschaften gemein, insbesondere erleiden sie durch gleiche Temperaturänderungen und durch gleichen Druck gleiche Volumänderungen. Dies führt zu dem Schluſs, daſs gleiche Volume aller Gase gleichviel materielle Theile enthalten.

Die für die Naturwissenschaften allein zulässige Vorstellung über das Wesen der Materie (oder der einzelnen Arten von Materie) ist die, daſs sie aus gesonderten (discreten) kleinsten Theilen besteht, die bei jedem Körper von gleicher Form und Gröſse sind. Diese gleichartigen kleinsten Theile nennt man Moleküle (Massentheilchen). Sie können sich aus phykalischen Gründen nicht berühren, und müssen insbesondere in gasförmigen Körpern so weit von einander entfernt gedacht werden, daſs ihre Masse gegen die Zwischenräume verschwindend klein ist.

Die neueren Ansichten über die Natur der Wärme (die mechanische Wärmetheorie), wonach die Wärme auf die Bewegung der Moleküle zurückgeführt wird, vereinigen sich mit den angeführten physikalischen Gesetzen zu der Hypothese:

Gleiche Volume aller Gase enthalten eine gleiche Anzahl Moleküle.

Hieraus folgt, dafs das Volumgewicht der Gase zugleich das Molekulargewicht der betreffenden Körper ist.

Wenn sich die Volumgewichte von Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor = 1 : 14 : 16 : 35,5 verhalten, so verhält sich auch das Gewicht des Moleküls dieser Körper wie diese Zahlen.

Und wenn sich die Volumgewichte von Chlorwasserstoff, Wasser, Ammoniak = 36,5 : 18 : 17 verhalten, so ist dies auch das Verhältnifs des Gewichts von je einem Molekül dieser Verbindungen.

Ein Molekül Chlorwasserstoff, ein Molekül Wasser, ein Molekül Ammoniak sind nun zwar die kleinsten Mengen dieser Körper, allein sie bestehen, da sie zwei Elemente enthalten, nothwendig selbst wieder aus noch kleineren Theilchen. Die kleinsten Mengen einfacher Körper, die in Verbindungen enthalten sind, heifsen Atome.

1 Vol. Wasserstoff, 1 Vol. Chlor und 1 Vol. Chlorwasserstoff enthalten gleichviel Moleküle. Aber die Chlorwasserstoffmoleküle bestehen aus Chloratomen und Wasserstoffatomen.

Ein Molekül eines zusammengesetzten Gases enthält wenigstens zwei Atome, es kann aber auch 3, 4 . . . n Atome enthalten.

1 Molekül Chlorwasserstoff, Stickstoffoxyd = 2 Atomen.
1 „ Wasser, Stickstoffoxyd, Stickstoffdioxyd = 3 At.
1 „ Ammoniak = 4 At.

Wir haben gesehen, dafs:

1 Vol. + 1 Vol. = 2 Vol.
1 „ + 2 „ = 2 „
1 „ + 3 „ = 2 „

Es ist also ganz allgemein ein Molekül einer gasförmigen Verbindung gleich zwei Volumen; das Gewicht dieser 2 Vol., das Molekulargewicht, ist also diejenige Menge eines Körpers, welche in Gasform denselben Raum wie 2 Volume Wasserstoff (Chlor etc.) einnimmt.

Angenommen, 1 Vol. Chlorwasserstoff enthalte 100 Moleküle, so enthält ein Vol. Wasserstoff gleichfalls 100, und

1 Vol. Chlor ebenso 100 Moleküle. Wenn nun 1 Mol. Chlorwasserstoff aus 1 At. Wasserstoff und 1 At. Chlor besteht, und 1 Vol. zugleich aus $\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ Vol. Chlor entstanden ist, so mufs $\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff 100 Wasserstoffatome, $\frac{1}{2}$ Vol. Chlor 100 Chloratome enthalten, d. h. 1 Vol. Wasserstoff = 100 Mol. ist = 200 Atomen, und ebenso 1 Vol. Chlor = 100 Mol. ist = 200 Atomen. Mithin ist auch 1 Mol. Wasserstoff = 2 At., 1 Mol. Chlor = 2 At.

Aus physikalischen und chemischen Gründen ergiebt sich, dafs *auch das Molekül eines einfachen Körpers aus zwei Atomen besteht*. Diese Atome sind die kleinsten Mengen des Körpers in seinen Verbindungen.

Also: *Ein Molekül ist die kleinste Menge eines Körpers im freien Zustande; ein Atom ist die kleinste Menge eines Elements in dem Molekül seiner Verbindungen.*

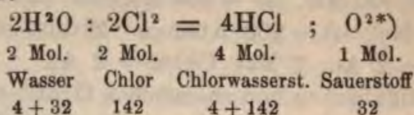
Da gleiche Volume einfacher Gase gleichviel Moleküle enthalten, ihre Volumgewichte also zugleich das Verhältnifs ihrer Molekulargewichte ausdrücken, so drücken sie, wenn 1 Mol. = 2 At. ist, ebensowohl das Verhältnifs ihrer Atomgewichte aus. Da ferner (S. 10) die Volumgewichte einfacher Gase zugleich die Verbindungsgewichte der betreffenden Elemente sind, so setzt man *Verbindungsgewicht* = *Atomgewicht*, und den Wasserstoff als Einheit derselben und der Volumgewichte. Die Molekulargewichte sind dann stets die doppelte Zahl.

	1 Vol. = 1 At.	1 Mol.
Wasserstoff	= 1	= 2
Stickstoff	= 14	= 28
Sauerstoff	= 16	= 32
Schwefel	= 32	= 64
Chlor	= 35,5	= 71
Brom	= 80	= 160
Jod	= 127	= 254

5. *Symbole und Formeln.* Die Atome der einfachen Körper bezeichnet man durch Symbole, die Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Namen. Es ist z. B. 1 At. Wasserstoff (Hydrogenium) = H = 1, 1 At. Stickstoff (Nitrogenium) = N = 14, 1 At. Sauerstoff (Oxygenium) = O = 16 etc. Demnach ist 1 Mol. = 2 Atomen = 2H oder H^2, 2N = N^2, 2O = O^2 etc.

Die Combination der Symbole ergiebt die chemische Formel für das Molekül einer Verbindung. HCl = 1 Mol. = 36,5 Gth. Chlorwasserstoff, H^2O = 1 Mol. = 18 Th. Wasser; H^3N = 1 Mol. = 17 Th. Ammoniak etc.

Jeder chemische Procefs wird durch eine Gleichung ausgedrückt, z. B.



$2H^2O$:	$2Cl^2$ =	$4HCl$;	O^2*)
2 Mol.	2 Mol.	4 Mol.	1 Mol.
Wasser	Chlor	Chlorwasserst.	Sauerstoff
4 + 32	142	4 + 142	32

6. Bestimmung des Molekulargewichts. Da das Molekulargewicht stets das doppelte Gasvolumgewicht ist, so läfst es sich bei allen Körpern leicht ermitteln, welche in Gasform erhalten werden können. Bei solchen ist daher die Bestimmung des Volumgewichts (der Dampfdichte) stets eine wichtige Aufgabe. Bei allen anderen Körpern, Elementen wie Verbindungen, ist das Molekulargewicht nur mit Hülfe der Atomgewichte zu berechnen.

7. Bestimmung des Atomgewichts der nichtgasförmigen Elemente. Wie wir sahen, ist das Verbindungsgewicht derjenigen Elemente, welche in Gasform bekannt sind, zugleich das Atomgewicht. Unter der Annahme, dies gelte für alle Elemente, hat man deren Verbindungsgewichte zugleich als Atomgewichte angenommen, was die Vorstellung in sich schliefst, dafs die Volumgewichte dieser Elemente, wenn sie gasförmig erhalten werden könnten, dieselben Gröfsen seien.

Durch genaue Versuche weifs man, dafs 35,5 Theile Chlor sich verbinden mit

1	Theil	Wasserstoff
23	„	Natrium
39	„	Kalium
108	„	Silber,

weshalb man Na = Natrium = 23, K = Kalium = 39, Ag = Silber (Argentum) = 108 als die Atomgewichte dieser Kör-

---

*) Man gestattet sich häufig, die Hälften in Ansatz zu bringen. — H^2O : Cl^2 = 2HCl ; O, obwohl die kleinste Menge des frei werdenden Sauerstoffs 1 Mol. = O^2 ist.

per betrachtet (d. h. 1 Vol. Natriumgas würde 23mal, 1 Vol. Silbergas 108mal schwerer als 1 Vol. Wasserstoffgas sein).

1 At. = 16 Th. Sauerstoff verbinden sich mit
24 Th. Magnesium
40 „ Calcium
207 „ Blei,

weshalb Mg = 24, Ca = 40, Pb (Blei = Plumbum) = 207 die Atomgewichte dieser Körper sind.

8. Das Gesetz gleicher Atomenwärme. Eine wichtige Controle für die Atomgewichtsgröfse liegt in der specifischen Wärme (S. 6) der festen Elemente. Ihre specifische Wärme verhält sich umgekehrt wie ihre Atomgewichte; oder: das Produkt aus beiden ist eine constante Zahl; oder: die festen Elemente, im Verhältnifs ihrer Atomgewichte genommen, bedürfen für gleiche Temperaturveränderungen gleicher Wärmemengen (Gesetz von Dulong und Petit).

9. Aequivalenz und Werthigkeit der Atome. — Wir haben früher (S. 7) gesehen, dafs die Zusammensetzung der Chlor-, Brom-, Jod-, Sauerstoff- und Schwefelverbindungen proportional ist. Solcher Verbindungsreihen giebt es noch mehr, und jede dieser Reihen ist weit länger; das Gesetz der Proportionalität bezieht sich auf alle Elemente.

Die Atomgewichte bezeichnen die Verbindungsgewichte der Elemente, bezogen auf den Wasserstoff = 1. Für die in der Tabelle (S. 7) enthaltenen sind die Atomgewichte:

Chor	Cl = 35,5	Natrium	Na = 23
Brom	Br = 80	Kalium	K = 39
Jod	J = 127	Silber	Ag = 108
Sauerstoff	O = 16	Calcium	Ca = 40
Schwefel	S = 32	Eisen	Fe = 56
		Kupfer	Cu = 63,4
		Quecksilber	Hg = 200
		Blei	Pb = 207

Rechnen wir nun die Verbindungsverhältnisse jener Tabelle so um, wie sie sich für 1 Th. (1 At.) Wasserstoff oder 35,5 (1 At.) Chlor ergeben, so erhalten wir:

Wasserstoff	1	verbinden sich mit:		
Natrium	23			
Kalium	39		Chlor	35,5
Silber	108		Brom	80
			Jod	127
Calcium	20	oder mit:		
Eisen	28			
Kupfer	31,7			
Quecksilber	100		Sauerstoff	8
Blei	103,5		Schwefel	16

Diese Zahlen sind theils die Gewichte je eines Atoms (die Atg.), theils die Hälfte von einem solchen.

a) Wasserstoff, Kalium, Natrium, Silber, — Chlor, Brom, Jod sind also Elemente, welche sich zu je einem Atom mit einander verbinden.

b) aber ebenso sind Calcium, Eisen, Kupfer, Quecksilber, Blei, — Sauerstoff, Schwefel Elemente, welche sich zu je einem Atom mit einander verbinden. (Z. B. Calcium und Sauerstoff in dem Verhältniſs 5 : 2 = 40 : 16, d. h. Ca : O).

c) Von Wasserstoff, Kalium, Natrium, Silber müssen dagegen zwei Atome vorhanden sein, um sich mit einem Atom Sauerstoff oder Schwefel zu verbinden. 2 Th. Wasserstoff + 16 Th. Sauerstoff = 18 Th. Wasser = H^2O. — 78 Th. Kalium + 16 Th. Sauerstoff = 94 Th. Kaliumoxyd = K^2O.

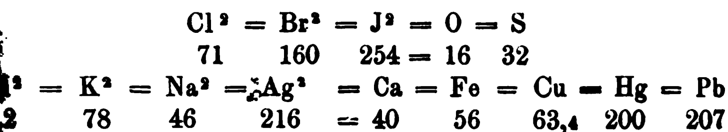
d) Ebenso verbindet sich ein Atom Calcium u. s. w. mit zwei Atomen Chlor, Brom oder Jod. $CaCl^2$, $FeBr^2$, PbJ^2.

Hinsichtlich der Beziehungen der Atomgewichte zu den Aequivalenten ergiebt sich also, daſs die beispielsweise gewählten Elemente (und auch viele andere) in zwei Reihen zerfallen:

Erste Reihe: Cl, Br, J, — H, K, Na, Ag.
Zweite Reihe: O, S, — Ca, Fe, Cu, Hg, Pb.

In jeder dieser beiden Reihen ist ein Atom eines Elements aequivalent einem Atom eines anderen.

Allein ein Atom eines Elements der zweiten Reihe ist aequivalent zwei Atomen eines Elementes der ersten Reihe.



$Cl^2 = Br^2 = J^2 = O = S$
71 160 254 = 16 32

$^2 = K^2 = Na^2 = Ag^2 = Ca = Fe = Cu = Hg = Pb$
2 78 46 216 = 40 56 63,4 200 207

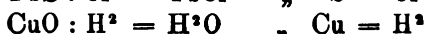
Z. B.



$CuO : Cl^2 = CuCl^2$. Also $O = Cl^2$



$PbS : Cl^2 = PbCl^2$ „ $S = Cl^2$



$CuO : H^2 = H^2O$ „ $Cu = H^2$

Die Elemente der ersten Reihe heifsen **einwerthige**, ie der zweiten Reihe **zweiwerthige**; die Werthigkeit wird, enn nöthig, durch die betreffende Zahl oder durch Striche ber dem Symbol ausgedrückt ($\overset{'}{H}$, $\overset{'}{Cl}$, $\overset{'}{K}$; $\overset{''}{O}$, $\overset{''}{S}$, $\overset{''}{Ca}$).

Die Verbindungen zweier gleichwerthigen Elemente haben o stets die Form RR (z. B. $\overset{'}{H}\overset{'}{Cl}$, $\overset{''}{Pb}\overset{''}{O}$).

Die Verbindungen eines ein- und eines zweiwerthigen hingen sind stets = $\overset{'}{R}^2\overset{''}{R}$ oder $\overset{''}{R}\overset{'}{R}^2$ (z. B. H^2O, Ag^2S, $PbCl^2$).

Diejenigen einwerthigen Elemente, welche die zahlreichten Verbindungen bilden, sind Wasserstoff und Chlor. Unter hren Verbindungen kommen auch solche vor, welche drei der vier Atome derselben, verbunden mit einem Atom eines nderen Elements enthalten.



Ammoniak $= H^3N$



Phosphorwasserstoff $= H^3P$



Arsentrichlorid $= Cl^3As$

Ferner:



Sumpfgas $= H^4C$



Siliciumchlorid $= Cl^4Si$



Zinnchlorid $= Cl^4Sn$

Nach Analogie nennt man Stickstoff, Phosphor, Arsen **dreiwerthige**, Kohlenstoff, Silicium, Zinn **vierwerthige** Elemente, und bezeichnet sie demgemäfs (z. B. $\overset{'''}{N}$, $\overset{IV}{C}$).

Es giebt auch einige fünf- und sechswerthige Elemente.

Während jedes Element nur **ein** Atomgewicht hat, kann ein mehrwerthiges Element **mehr als ein Aequivalent** haben. Die Werthigkeit solcher Elemente ist deshalb nicht in allen Verbindungen dieselbe. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn ein Element sich mit Wasserstoff, Chlor,

Sauerstoff, Schwefel u. s. w. in mehreren Verhältnissen verbindet.

10. Constitution der Verbindungen. — Aus vielfachen Gründen ist die Annahme gerechtfertigt, daſs die zu einem Mol. vereinigten Atome eine ganz bestimmte Stellung zu einander haben. Diese Stellung oder die chemische Constitution wird aus dem gesammten chemischen Verhalten der Verbindung hypothetisch erschlossen und durch eine rationelle Formel ausgedrückt. Aus dem ähnlichen Verhalten verschiedener Körper schlieſst man auf analoge Constitution.

Die Anziehung äuſsert sich zwischen den Atomen eines Mol. in verschiedenem Grade, und das chemische Verhalten der Verbindungen zwingt zu der Annahme, daſs es innerhalb des Mol. festere Gruppen der Elementaratome giebt, welche in ganzen Verbindungsreihen sich wiederholen und die Ursache ihres analogen chemischen Verhaltens sind. Solche Atomengruppen heiſsen zusammengesetzte Radikale.

In den Ammoniaksalzen nehmen wir die Gruppe NH^4 (Ammonium), in den Cyanverbindungen NC (Cyan), in der Salpetersäure und ihren Salzen NO^2, in der Schwefelsäure und ihren Salzen SO^2, in der Phosphorsäure und ihren Salzen PO als zusammengesetzte Radikale an.

Die zusammengesetzten Radikale verhalten sich in Beziehung zu Elementen gleich wie diese selbst; sie treten an die Stelle von Elementen, und sind daher theils ein-, theils mehrwerthig.

NH^4, NC, NO^2 sind einwerthig; SO^2 ist zweiwerthig, PO ist dreiwerthig.

Also z. B.

$(NH^4)'Cl$ = Chlorammonium

$K(NC)'$ = Cyankalium

$(SO^2)''O$ = Schwefelsäureanhydrid

$\left.\begin{matrix}(NO^2)' \\ (NO^2)'\end{matrix}\right\} O$ = Salpetersäureanhydrid

$\left.\begin{matrix}(PO)''' \\ (PO)'''\end{matrix}\right\} O^3$ = Phosphorsäureanhydrid.

11. Isomerie. — Ein fester einfacher oder zusammengesetzter Körper kann amorph oder krystallisirt sein; ein krystallisirter kann heteromorph sein (S. 3 u. 5). Dies

sind verschiedene Molekularzustände, in Folge deren eine und dieselbe Substanz andere physikalische Eigenschaften besitzt.

Selbst einfache gasförmige Körper existiren in verschiedenen Zuständen mit abweichenden Eigenschaften. Man bezeichnet diese Erscheinung als Allotropie (z. B. gewöhnlicher und activer Sauerstoff).

Es giebt flüssige und feste Verbindungen, welche in allen wesentlichen Eigenschaften sich gleich verhalten, dennoch aber zwei Zustände zeigen: in dem einen drehen sie die Polarisationsebene des Lichts, in dem anderen nicht. Sie heifsen optisch active und inactive Modificationen (Amylalkohol, Aepfelsäure).

Es giebt krystallisirte Körper von gleicher chemischer Natur, deren Krystalle als Hälften oder Viertel betrachtet werden müssen, welche sich wie rechts und links verhalten (enantiomorph sind). Solche Körper drehen oft in fester Form oder in Auflösung die Polarisationsebene in entgegengesetztem Sinn (Quarz, Zuckerarten).

Ja, man kennt Fälle, wo aus der Vereinigung gleicher Mengen solcher krystallographisch und optisch entgegengesetzter, materiell identischer Körper ein neuer Körper von anderem Verhalten entsteht, in welchem jene Gegensätze ausgeglichen sind (Traubensäure entsteht aus Rechts- und Links-Weinsäure).

Als die Ursache solcher Verschiedenheiten betrachtet man die verschiedene Anordnung und Gruppirung der Moleküle.

Zwei oder mehrere Verbindungen können sich aber auch durch die Zahl und Anordnung der Elementaratome in dem einzelnen Molekül unterscheiden.

Polymer nennt man Verbindungen, welche bei gleicher Zusammensetzung ein verschiedenes Mol. Gew. (verschiedenes Gas-V. G.) haben. Sie haben ähnliche Eigenschaften, weichen aber in manchen wesentlich ab (Polymere Kohlenwasserstoffe).

Isomer im engeren Sinne heifsen Verbindungen (meist flüssige organischen Ursprungs), welche aus denselben Elementen in demselben Verhältnifs bestehen, durch ihre verschiedenen Eigenschaften und Reactionen jedoch auf eine verschiedene Constitution schliefsen lassen.

12. Elektrolyse von Verbindunge[illegible]ktro-

chemischer Charakter der Elemente. — Zwei verschiedenartige Körper werden bei ihrer Berührung entgegengesetzt elektrisch. Daher ist anzunehmen, daſs die Atome der Bestandtheile einer Verbindung in demselben elektrischen Gegensatze stehen. Jede chemische Verbindung wird, falls sie ein Leiter ist, durch einen elektrischen Strom zersetzt (Elektrolyse). Bei der Zersetzung der einfachsten, aus zwei Elementen bestehenden Verbindungen scheiden sich die beiden Bestandtheile an den beiden Polen (Elektroden) ab, gleichsam als würden sie von diesen angezogen. Daher ist die Ansicht entstanden, daſs der am positiven (+) Pol auftretende Körper freie negative Elektricität, der am negativen (—) Pol sich abscheidende freie positive Elektricität besitze, und deshalb nennt man jenen den elektronegativen, diesen den elektropositiven Bestandtheil der Verbindung. (S. 6.)

Demgemäſs ist im Wasser der Sauerstoff der elektronegative, der Wasserstoff der elektropositive Bestandtheil.

Auf diese Art hat man die Elemente in elektronegative (O, Cl, Br, J, Fl, S etc.). und elektropositive (K, Na, Ag, Cu, Fe, Pb etc.) eingetheilt.

Allein nur wenige Elemente bewahren ihren elektrochemischen Charakter unter allen Umständen; Wasserstoff, Kalium, Natrium, Silber sind stets elektropositiv; Fluor, Sauerstoff sind immer elektronegativ. Die Mehrzahl ist je nach Umständen beider Zustände fähig. Chlor ist elektronegativ gegen Kalium oder Wasserstoff, elektropositiv gegen Sauerstoff. Ebenso verhalten sich Schwefel und viele andere Elemente.

Wenn nun auch der elektrochemische Charakter vieler Elemente wandelbar ist, so dient er doch zu ihrer Gruppirung. Unter den früher angeführten einwerthigen können wir recht wohl unterscheiden

elektropositive:	elektronegative:
Wasserstoff	Chlor
Kalium	Brom
Natrium	Jod
Silber	

und es steht dies damit in Verbindung, daſs Elemente von

verschiedenem elektrochemischem Charakter sich am leichtesten und festesten verbinden.

13. Klassifikation und Systematik. — Die Anordnung und Gruppirung der Elemente und ihrer Verbindungen bildet das chemische System. Die Grundlage für eine solche Anordnung ist durch die Aehnlichkeit in den chemischen und physikalischen Eigenschaften gegeben, allein die Aufstellung eines solchen Systems ist immer nur ein mehr oder weniger mangelhafter Versuch, weil uns die Eigenschaften der Körper nicht vollständig bekannt sind.

Die Eintheilung der Elemente in Metalle und Nichtmetalle ist unbrauchbar, weil der Begriff Metall ein rein physikalischer, kein chemischer ist, und jedes feste Element möglicherweise einen metallischen und einen nichtmetallischen Zustand haben kann, der lediglich von seiner molekularen Beschaffenheit abhängt.

Sauerstoff und Wasserstoff sind die Prototypen der zwei ersten Reihen der Elemente, deren Glieder sich im Ganzen elektrochemisch entgegengesetzt verhalten. Jede Reihe zerfällt wieder in zwei Parallelreihen. Die eine umfaſst ein-, drei- und fünfwerthige, die andere zwei-, vier- und sechswerthige Elemente. Demnach ist der elektrochemische Charakter und die (vorherrschende) Werthigkeit die Grundlage der Klassifikation.

Den Namen und Symbolen sind die Atomgewichte beigefügt.

Sauerstoffreihe.

(Elektronegative Elemente.)

I.	Fluor	Fl	19	Sauerstoff	O	16	II.
	Chlor	Cl	35,5	Schwefel	S	32	
	Brom	Br	80	Selen	Se	79	
	Jod	J	127	Tellur	Te	128	
III.	Bor	B	11	Kohlenstoff	C	12	IV.
	Stickstoff	N	14				
	Phosphor	P	31	Silicium	Si	28	
				Titan	Ti	48	
				Zirkonium	Zr	90	
	Arsen	As	75				
	Antimon	Sb	122	Zinn	Sn	118	
	Wismuth	Bi	208	Thorium	Th	234	
V.	Vanadin	V	51,4	Chrom	Cr	52	VI.
	Niob	Nb	94	Molybdän	Mo	92	
	Tantal	Ta	182	Wolfram	W	184	
				Uran	U	240	

Sehr oft haben Elemente jener zwei Parallelreihen nah gleiche Atomgewichte, womit gewisse Beziehungen zwischen ihnen verbunden sind.

Eür Lehrzwecke erscheint es passend, die wichtigsten Elemente, d. h. diejenigen, welche die zahlreichsten Verbindungen bilden, an die Spitze zu stellen. Dies sind un

Wasserstoffreihe.

(Elektropositive Elemente).

	Wasserstoff	H	1				
	Lithium	Li	7	Beryllium	Be	9,33	
	Natrium	Na	23	Magnesium	Mg	24	
[.	Kalium	K	39	Calcium	Ca	40	
	Rubidium	Rb	85,5	Strontium	Sr	88	
	Cäsium	Cs	133	Baryum	Ba	137	
	Silber	Ag	108				
				Cer	Ce	92	
				Lanthan	La	92,5(?)	
				Didym	Di	96	
				Yttrium	Y	61,7	
				Erbium	Er	112,6	II.
	Aluminiuum	Al	27,3				
				Mangan	Mn	55	
				Eisen	Fe	56	
				Nickel	Ni	58(?)	
				Kobalt	Co	59(?)	
				Kupfer	Cu	63,4	
				Zink	Zn	65	
I.	Indium	In	113,7	Kadmium	Cd	112	
				Quecksilber	Hg	200	
	Thallium	Tl	204	Blei	Pb	207	
				Palladium	Pd	106	
				Ruthenium	Ru	(?)	
				Rhodium	Rh	104	
	Gold	Au	196	Platin	Pt	198	IV.
				Iridium	Ir	198(?)	
				Osmium	Os	198(?)	

treitig: Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, ohlenstoff, Repräsentanten von ein-, zwei-, drei- und vier-erthigen Elementen.

14. Säuren, Basen, Salze, die wichtigsten lassen von Verbindungen. — Die Begriffe: Säure, Bais, Salz sind chemischer Natur; die betreffenden Körper

ben zugleich in vielen Fällen ähnliche physikalische Eigenschaften. (Lösliche Säuren reagiren und schmecken sauer, lösliche Basen laugenhaft.) Eine Säure und eine Basis bilden einen Gegensatz, welcher bei ihrem Aufeinanderwirken verschwindet, indem ein Salz entsteht (Neutralisation und Sättigung).

Säuren und Basen sind Wasserstoffverbindungen.

Eine *Säure* ist die Wasserstoffverbindung eines elektronegativen Radikals (Säureradikals), in welcher der Wasserstoff leicht durch ein elekropositives Element (sogenanntes Metall) ersetzt werden kann.

Das Radikal ist entweder ein Element oder ein zusammengesetztes Radikal.

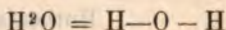
Die Elemente, welche Säureradikale sind, sind Chlor, Brom, Jod, Fluor (Salzbildner, Halogene).

Chlorwasserstoffsäure = HCl
Bromwasserstoffsäure = HBr u. s. w.

Die zusammengesetzten Säureradikale bestehen aus einem elektronegativen Element und entweder Sauerstoff oder Schwefel.

Hiernach giebt es Oxysäuren (Sauerstoffsäuren) und Sulfosäuren.

Die Constitution der Oxysäuren wird analog der des Wassers gedacht. Im Wasser bildet das zweiwerthige Sauerstoffatom das Bindemittel der zwei einwerthigen Wasserstoffatome.



$$H^2O = H—O—H$$

In einer Oxysäure steht an Stelle des einen Sauerstoffatoms das Säureradikal im engeren Sinne, welches in der Regel selbst sauerstoffhaltig ist.

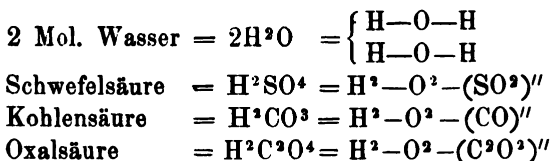
Unterchlorige S. $HClO = H—O—Cl$
Chlorsäure $HClO^3 = H—O—(ClO^2)$
Salpetersäure $HNO^3 = H—O—(NO^2)$

Das Chlor sowohl wie die Radikale ClO^2 und NO^2 sind *einwerthig*, weil sie die Stelle eines At. Wasserstoff vertreten.

Das Mol. einer Säure kann ein oder mehrere At. Wasserstoff enthalten. Hiernach unterscheidet man monohydrische

und polyhydrische Säuren. Die angeführten Beispiele gehören jenen an; ihr Mol. entspricht einem Mol. Wasser; ihr Radikal ist einwerthig.

Eine dihydrische Säure enthält zwei At. Wasserstoff; sie entspricht zwei Mol. Wasser; ihr Radikal ist zweiwerthig.



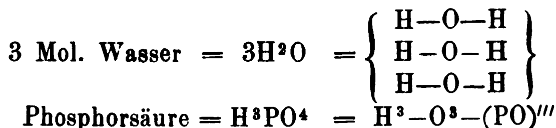
$$2 \text{ Mol. Wasser} = 2H^2O = \begin{cases} H-O-H \\ H-O-H \end{cases}$$

$$\text{Schwefelsäure} = H^2SO^4 = H^2-O^2-(SO^2)''$$

$$\text{Kohlensäure} = H^2CO^3 = H^2-O^2-(CO)''$$

$$\text{Oxalsäure} = H^2C^2O^4 = H^2-O^2-(C^2O^2)''$$

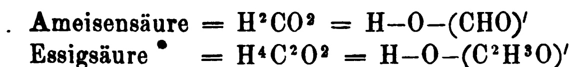
Eine trihydrische Säure enthält drei At. Wasserstoff; sie entspricht drei Mol. Wasser; ihr Radikal ist dreiwerthig.



$$3 \text{ Mol. Wasser} = 3H^2O = \begin{Bmatrix} H-O-H \\ H-O-H \\ H-O-H \end{Bmatrix}$$

$$\text{Phosphorsäure} = H^3PO^4 = H^3-O^3-(PO)'''$$

Das Radikal organischer Säuren besteht in der Regel aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; z. B. die monohydrischen



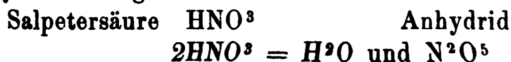
$$\text{Ameisensäure} = H^2CO^2 = H-O-(CHO)'$$

$$\text{Essigsäure} = H^4C^2O^2 = H-O-(C^2H^3O)'$$

d. h. in der Ameisensäure ist nur die Hälfte, in der Essigsäure nur ein Viertel des Wasserstoffs durch sogenannte Metalle ersetzbar.

Säureanhydride. Viele Säuren zersetzen sich, insbesondere durch Erhitzen, so dafs der Wasserstoff mit einem Theil des Sauerstoffs sich verbindet und als Wasser erscheint; der Rest heifst ein Säureanhydrid. Andere Säuren erleiden auf diesem Wege keine Zersetzung, ihre Anhydride werden auf andere Art erhalten. Von manchen Säuren kennt man keine Anhydride, von anderen sind blos diese bekannt. Ein Säureanhydrid und Wasser treten häufig direkt zu Säure zusammen.

Von mono- und trihydrischen Säuren sind zwei Mol. zur Anhydridbildung erforderlich.

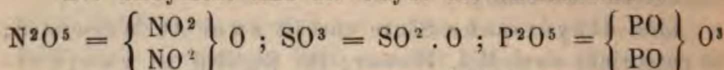


Salpetersäure HNO^3 Anhydrid

$$2HNO^3 = H^2O \text{ und } N^2O^5$$

Schwefelsäure $H^2SO^4 = H^2O$ und SO^3
Phosphorsäure $2H^3PO^4 = 3H^2O$ „ P^2O^5

Die Anhydride sind die Oxyde der Säureradikale.



$$N^2O^5 = \left\{\begin{matrix} NO^2 \\ NO^2 \end{matrix}\right\} O \; ; \; SO^3 = SO^2 . O \; ; \; P^2O^5 = \left\{\begin{matrix} PO \\ PO \end{matrix}\right\} O^3$$

Sulfosäuren enthalten ausschliefslich zusammengesetzte schwefelhaltige Radikale. Ihre Constitution ist die des Wassers oder vielmehr des Schwefelwasserstoffs, H^2S.

Sulfocarbonsäure $H^2CS^3 = H^2-S^2-(CS)''$
ist eine dihydrische, der Kohlensäure entsprechende Sulfosäure. Ihr Anhydrid ist Kohlenstoffsulfid, $CS^2 = CS . S$.

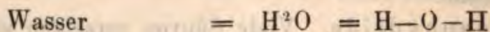
Man kennt sehr wenige dieser Säuren, wahrscheinlich deswegen, weil sie sich sehr leicht in H^2S und Anhydrid zersetzen. Solche Anhydride sind As^2S^3, Sb^2S^3, MoS^3, WS^3, As^2S^5, Sb^2S^5 u. s. w.

Eine Basis ist die Wasserstoffverbindung eines elektropositiven Radikals, in welcher der Wasserstoff leicht durch ein Säureradikal ersetzt werden kann.

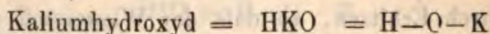
Das Radikal ist stets aus einem elektropositiven Element (Metall) und entweder Sauerstoff oder Schwefel zusammengesetzt.

Hiernach giebt es Oxybasen und Sulfobasen.

Die Constitution der Oxybasen wird analog der des Wassers gedacht; an Stelle eines Wasserstoffatoms steht ein ihm gleichwerthiges Atom eines elektropositven Elements (Metalls).

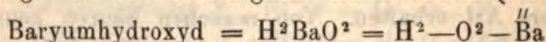


Wasser $= H^2O = H-O-H$



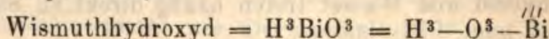
Kaliumhydroxyd $= HKO = H-O-K$

Auch die Basen sind monohydrisch oder polyhydrisch, je nachdem ihr Mol. ein oder mehrere At. Wasserstoff enthält. Dies hängt von der Werthigkeit des Elements (Metalls) ab.



Baryumhydroxyd $= H^2BaO^2 = H^2-O^2-\overset{''}{Ba}$

ist eine dihydrische,



Wismuthhydroxyd $= H^3BiO^3 = H^3-O^3-\overset{'''}{Bi}$

ist eine trihydrische Basis, weil Ba ein zweiwerthiges, Bi ein dreiwerthiges Element ist. Eine polyhydrische Basis entspricht n Mol. Wasser.

Jede Basis enthält gleichviel Atome Wasserstoff und

Sauerstoff, ist also $R(HO)^n$, wo n die Werthigkeit von R bezeichnet.

Basisanhydride. Wenn aus einer Basis der Wasserstoff in der Form von Wasser austritt, so bleibt ein Anhydrid (Metalloxyd) zurück. Diese Zersetzung erfolgt bei der Mehrzahl der Basen durch Erhitzen, öfter schon unter 100°.

Auch hier bedarf es zweier Mol. einer mono- und trihydrischen Basis, um ein Anhydrid zu bilden.

		Anhydrid
Kaliumhydroxyd	$2HKO$	$= H^2O$ u. K^2O (Kaliumoxyd. Kali)
Calciumhydroxyd	H^2CaO^2	$= H^2O$ u. CaO (Calciumoxyd. Kalk)
Wismuthhydroxyd	$2H^3BiO^3$	$= 3H^2O$ u. Bi^2O^3 (Wismuthoxyd).

Ein Basisanhydrid und Wasser treten nur dann direkt zu einer Basis zusammen, wenn diese löslich ist.

Sulfobasen enthalten Schwefel an Stelle von Sauerstoff, gleichen im Uebrigen aber den Oxybasen.

$$\text{Kaliumhydrosulfür} = HKS = H - S - K$$

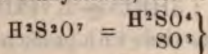
$$\text{Baryumhydrosulfür} = H^2BaS^2 = H^2 - S^2 - Ba$$

Man kennt ihrer nur wenige, weil sie, wie es scheint, leicht in Schwefelwasserstoff und Anhydride (Schwefelmetalle) zerfallen.

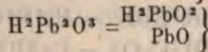
$$2HKS = H^2S \text{ und } K^2S \text{ (Schwefelkalium)}$$

$$H^2BaS^2 = H^2S \text{ „ } BaS \text{ (Schwefelbaryum)}$$

Anmerkung. Säuren und Basen können sich mit Wasser zu Hydraten verbinden. Aber auch umgekehrt kennt man Verbindungen derselben mit den betreffenden Anhydriden, wie z. B.

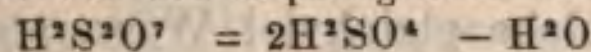


$$H^2S^2O^7 = \left.\begin{matrix} H^2SO^4 \\ SO^3 \end{matrix}\right\}$$

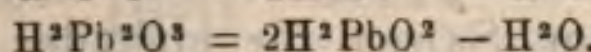


$$H^2Pb^2O^3 = \left.\begin{matrix} H^2PbO^2 \\ PbO \end{matrix}\right\}$$

Diese Körper sind gleichsam durch Austreten eines Theils Wasserstoff in der Form von Wasser aus den ursprünglichen Verbindungen entstanden:



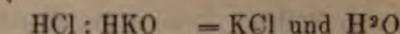
$$H^2S^2O^7 = 2H^2SO^4 - H^2O$$

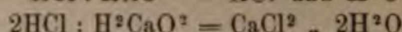


$$H^2Pb^2O^3 = 2H^2PbO^2 - H^2O.$$

Ein Salz ist das Resultat der gegenseitigen Wirkung einer Säure und einer Basis. Es entsteht durch gegenseitigen Austausch des Wasserstoffs der Säure durch das Radikal der Basis; der Wasserstoff beider bildet gleichzeitig Wasser (Schwefelwasserstoff).

Säuren von einfachem Radikal bilden Haloidsalze.


$HCl : HKO = KCl$ und H^2O


$2HCl : H^2CaO^2 = CaCl^2$ „ $2H^2O$

Aus Oxysäuren und Oxybasen entstehen Oxysalze (Sauerstoffsalze), aus den Sulfoverbindungen Sulfosalze (Schwefelsalze).

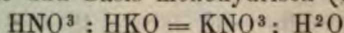
Die Constitution der Oxysalze wird analog der des Wassers gedacht; die Hälfte des Wasserstoffs im Wasser ist gleichsam durch ein elektropositives Element (Metall), die Hälfte durch ein Säureradikal ersetzt.

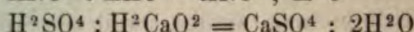
Zur Bildung eines Salzes müssen Säure und Basis in dem Verhältnifs auf einander wirken, dafs beide gleichviel Wasserstoff enthalten.

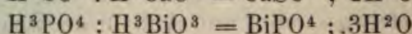
Hieraus folgt, dafs bei gleicher Hydricität gleichviel Moleküle, bei ungleicher eine ungleiche Zahl von Mol. der Säure und der Basis zur Salzbildung erforderlich sind.

Einige Beispiele:

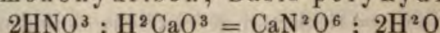
Säure und Basis monohydrisch (di-trihydrisch)

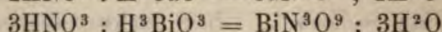

$HNO^3 : HKO = KNO^3 ; H^2O$


$H^2SO^4 : H^2CaO^2 = CaSO^4 ; 2H^2O$

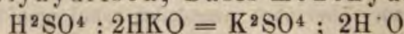

$H^3PO^4 : H^3BiO^3 = BiPO^4 ; 3H^2O$

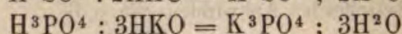
Säure monohydrisch, Basis polyhydrisch.


$2HNO^3 : H^2CaO^3 = CaN^2O^6 ; 2H^2O$

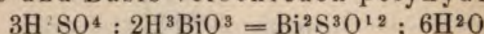

$3HNO^3 : H^3BiO^3 = BiN^3O^9 ; 3H^2O$

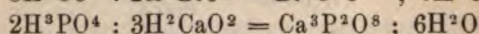
Säure polyhydrisch, Basis monohydrisch.


$H^2SO^4 : 2HKO = K^2SO^4 ; 2H^2O$

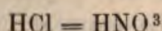

$H^3PO^4 : 3HKO = K^3PO^4 ; 3H^2O$

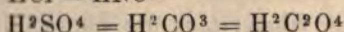
Säure und Basis verschieden polyhydrisch.

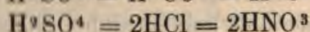

$3H^2SO^4 : 2H^3BiO^3 = Bi^2S^3O^{12} ; 6H^2O$

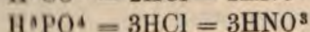

$2H^3PO^4 : 3H^2CaO^2 = Ca^3P^2O^8 ; 6H^2O$

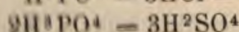
Aequivalente von Säuren oder von Basen sind solche Mengen, welche gleichviel Wasserstoff enthalten, d. h. bei der Bildung von Salzen für einander eintreten können. Also


$HCl = HNO^3$

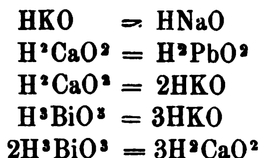

$H^2SO^4 = H^2CO^3 = H^2C^2O^4$


$H^2SO^4 = 2HCl = 2HNO^3$


$H^3PO^4 = 3HCl = 3HNO^3$


$2H^3PO^4 = 3H^2SO^4$

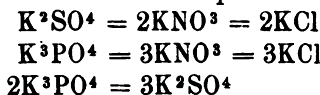
Und ebenso:



$$HKO = HNaO$$
$$H^2CaO^2 = H^2PbO^2$$
$$H^2CaO^2 = 2HKO$$
$$H^3BiO^3 = 3HKO$$
$$2H^3BiO^3 = 3H^2CaO^2$$

Daher sagt man: ein Salz entsteht aus gleichen Aequivalenten Säure und Basis.

Auch die so entstehenden Salzmengen bezeichnet man als äquivalente, den gleichzeitig sich bildenden Wassermengen entsprechende. Demnach sind äquivalent:



$$K^2SO^4 = 2KNO^3 = 2KCl$$
$$K^3PO^4 = 3KNO^3 = 3KCl$$
$$2K^3PO^4 = 3K^2SO^4$$

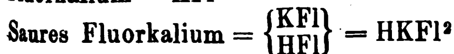
Die Bildung der Salze erfolgt auch mittelst der Anhydride. Sie erfolgt ebenso durch Einwirkung des elektropositiven Elements (Metall) auf die Säure, deren Wasserstoff dabei frei wird (in Folge einer sekundären Reaktion kann hierbei statt Wasserstoff aus einem Theil der Säure das Radikal frei werden, falls es gasförmig ist).

Normale, saure und basische Salze. — Aus der Wirkung einer Säure und einer Basis entsteht nur ein Salz, und dies heifst ein normales Salz. Ein solches verändert die Pflanzenfarben (Lakmus) nicht, d. h. es ist neutral, wenn Basis und Säure von nahe gleicher Stärke sind (ein freilich sehr unbestimmter Begriff).

Verbindet sich ein normales Salz mit einem oder mehreren Mol. Säure oder Säureanhydrid, so entsteht ein saures Salz.



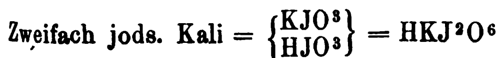
Fluorkalium = KFl



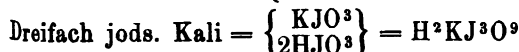
Saures Fluorkalium = $\begin{Bmatrix} KFl \\ HFl \end{Bmatrix} = HKFl^2$



Jodsaures Kali = KJO^3



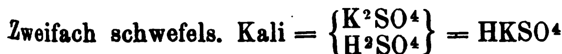
Zweifach jods. Kali = $\begin{Bmatrix} KJO^3 \\ HJO^3 \end{Bmatrix} = HKJ^2O^6$



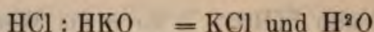
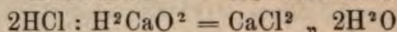
Dreifach jods. Kali = $\begin{Bmatrix} KJO^3 \\ 2HJO^3 \end{Bmatrix} = H^2KJ^3O^9$



Schwefelsaures Kali = K^2SO^4



Zweifach schwefels. Kali = $\begin{Bmatrix} K^2SO^4 \\ H^2SO^4 \end{Bmatrix} = HKSO^4$


$$HCl : HKO = KCl \text{ und } H^2O$$

$$2HCl : H^2CaO^2 = CaCl^2 \text{ „ } 2H^2O$$

Aus Oxysäuren und Oxybasen entstehen Oxysalze (Sauerstoffsalze), aus den Sulfoverbindungen Sulfosalze (Schwefelsalze).

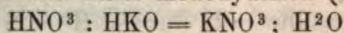
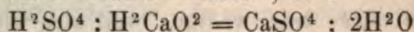
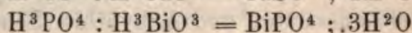
Die Constitution der Oxysalze wird analog der des Wassers gedacht; die Hälfte des Wasserstoffs im Wasser ist gleichsam durch ein elektropositives Element (Metall), die Hälfte durch ein Säureradikal ersetzt.

Zur Bildung eines Salzes müssen Säure und Basis in dem Verhältniſs auf einander wirken, daſs beide gleichviel Wasserstoff enthalten.

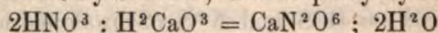
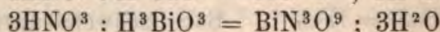
Hieraus folgt, daſs bei gleicher Hydricität gleichviel Moleküle, bei ungleicher eine ungleiche Zahl von Mol. der Säure und der Basis zur Salzbildung erforderlich sind.

Einige Beispiele:

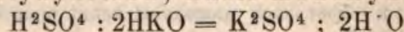
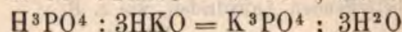
Säure und Basis monohydrisch (di-trihydrisch)


$$HNO^3 : HKO = KNO^3 ; H^2O$$

$$H^2SO^4 : H^2CaO^2 = CaSO^4 ; 2H^2O$$

$$H^3PO^4 : H^3BiO^3 = BiPO^4 ; 3H^2O$$

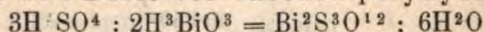
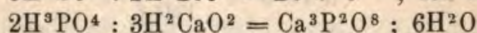
Säure monohydrisch, Basis polyhydrisch.


$$2HNO^3 : H^2CaO^3 = CaN^2O^6 ; 2H^2O$$

$$3HNO^3 : H^3BiO^3 = BiN^3O^9 ; 3H^2O$$

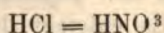
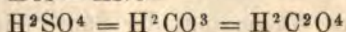
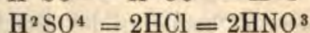
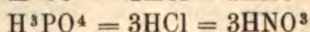
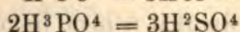
Säure polyhydrisch, Basis monohydrisch.

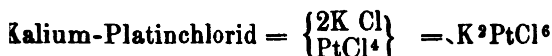

$$H^2SO^4 : 2HKO = K^2SO^4 ; 2H^2O$$

$$H^3PO^4 : 3HKO = K^3PO^4 ; 3H^2O$$

Säure und Basis verschieden polyhydrisch.

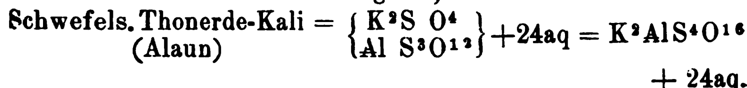

$$3H^2SO^4 : 2H^3BiO^3 = Bi^2S^3O^{12} ; 6H^2O$$

$$2H^3PO^4 : 3H^2CaO^2 = Ca^3P^2O^8 ; 6H^2O$$

Aequivalente von Säuren oder von Basen sind solche Mengen, welche gleichviel Wasserstoff enthalten, d. h. bei der Bildung von Salzen für einander eintreten können. Also


$$HCl = HNO^3$$

$$H^2SO^4 = H^2CO^3 = H^2C^2O^4$$

$$H^2SO^4 = 2HCl = 2HNO^3$$

$$H^3PO^4 = 3HCl = 3HNO^3$$

$$2H^3PO^4 = 3H^2SO^4$$

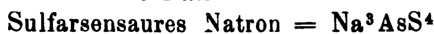

Kalium-Platinchlorid = $\left\{\begin{matrix}2K\,Cl\\ PtCl^4\end{matrix}\right\} = K^2PtCl^6$


Schwefels. Magnesia-Kali = $\left\{\begin{matrix}K^2SO^4\\ MgSO^4\end{matrix}\right\} + 6aq = K^2MgS^2O^8 + 6aq$


Schwefels. Thonerde-Kali (Alaun) = $\left\{\begin{matrix}K^2S\,O^4\\ Al\,S^3O^{12}\end{matrix}\right\} + 24aq = K^2AlS^4O^{16} + 24aq.$

Sulfosalze (Schwefelsalze). — Sie entstehen aus der Wirkung von Sulfosäuren auf Sulfobasen, oder aus den Anhydriden beider. Ihre Constitution entspricht der des Schwefelwasserstoffs; ihre physikalischen Eigenschaften sind die der Oxysalze, doch sind sie meist gefärbt. Oft verwandelt sich ein Oxysalz durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in ein entsprechendes Sulfosalz.


Arsensaures Natron = Na^3AsO^4


Sulfarsensaures Natron = Na^3AsS^4


Kohlensaures Blei = $PbCO^3$


Sulfokohlensaures Blei = $PbCS^3$.

In Bezug auf Sättigungsstufen, isomorphe Mischungen und Doppelsalze gilt für sie das von den Oxysalzen Bemerkte.

15. Nomenklatur. — Die chemische Nomenklatur, aus einer früheren Zeit stammend, steht mit den jetzigen theoretischen Ansichten theilweise im Widerspruch, ist aber in Ermangelung einer besseren einstweilen beizubehalten.

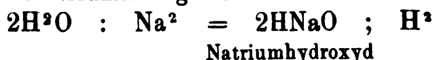
Was die Reihenfolge der Elemente im Nachfolgenden betrifft, so sind die elektronegativen zuerst abgehandelt, der Wasserstoff aber ist ihnen vorangestellt, weil seine Kenntniss für die Verbindungen der übrigen nicht zu entbehren ist.

Wasserstoff.

Atom = H = 1 (V. G.)
Molekül = H^2 = 2.

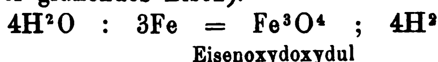
Im Wasser; in organischen Verbindungen (in Säuren und Basen).

Darstellung. a) Durch Zersetzung des Wassers: mittelst Natrium oder Natriumamalgam.



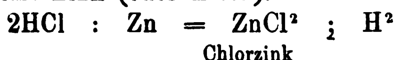
$$2H^2O \; : \; Na^2 \; = \; \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2HNaO} \; ; \; H^2$$

Oder mittelst Eisen in der Glühhitze (man leitet Wasserdämpfe über glühendes Eisen).

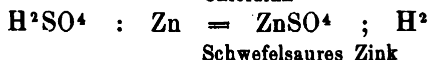


$$4H^2O \; : \; 3Fe \; = \; \underset{\text{Eisenoxydoxydul}}{Fe^3O^4} \; ; \; 4H^2$$

b) Aus verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure mittelst Zink (oder Eisen).



$$2HCl \; : \; Zn \; = \; \underset{\text{Chlorzink}}{ZnCl^2} \; ; \; H^2$$



$$H^2SO^4 \; : \; Zn \; = \; \underset{\text{Schwefelsaures Zink}}{ZnSO^4} \; ; \; H^2$$

Farb- und geruchloses permanentes Gas. Einheit der Volumgewichte aller gasförmigen Körper; V. G. = 0,0692, wenn atmosphärische Luft = 1 *); 1 Liter = 1 Kubikdecimeter = 1000 Kubikcentimeter = 0,0896 Grm. (bei 0° und 760 Millim. Druck) oder 1 Grm. nimmt einen Raum = 11160 C. C. (Kubikcentimeter) ein. Leichtestes Gas**).

---

*) Also nahe 14½mal leichter als Luft.

**) Zur Füllung des Luftballons zuerst von Charles benutzt, jetzt durch das billigere Steinkohlengas ersetzt.

Brennbar; verbrennt mit nichtleuchtender Flamme aber hoher Temperatur, wenn es bei Luftzutritt mit einem brennenden Körper in Berührung kommt.

Von Cavendish und Watt 1781 als Bestandtheil des Wassers erkannt.

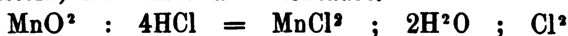
Chlor.

Atom = Cl = 35,5 (V. G.)

Molekül = Cl^2 = 71.

Vorzüglich im Chlornatrium (Steinsalz, Kochsalz).

Darstellung. Durch Erwärmen von Mangansuperoxyd (Braunstein) mit Chlorwasserstoffsäure.



$MnO^2 : 4HCl = MnCl^2 ; 2H^2O ; Cl^2$

Mangansuperoxyd — Manganchlorür — Wasser

Oder durch Erwärmen von Mangansuperoxyd, Chlornatrium, und Schwefelsäure, welche zuvor mit gleichviel Wasser verdünnt worden.



$MnO^2 : 2NaCl : 2H^2SO^4 = Na^2SO^4 , MnSO^4 , 2H^2O , Cl^2$

Schwefels. Natron — Schwefels. Mangan

Hellgrüngelbes Gas von eigenthümlichem Geruch und energischer Wirkung auf den Organismus. Beinahe 2½mal schwerer als Luft; 1 Liter = 3,1808 Grm. Auf ½ seines Volums zusammengedrückt, oder einer Temperatur von = 40° ausgesetzt, verwandelt es sich in eine gelbe Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist.

Wasser von 8° löst sein dreifaches Volum Chlor auf, Wasser von 50° nur 1,2 Vol. Man sammelt daher Chlorgas über warmem Wasser auf (oder läſst es auf dem Boden tiefer Gefäſse ausströmen, deren Luft es wegen seiner gröſseren Dichte allmälig verdrängt. Quecksilber als Sperrungsmittel ist unbrauchbar, weil es sich mit dem Chlor verbindet). Die Auflösung des Chlors (Chlorwasser) hat die Farbe und den Geruch des Gases, zersetzt sich am Licht, indem Chlorwasserstoff und eine Säure des Chlors entstehen und (im Sonnenlicht) Sauerstoff frei wird. Wird Chlorwasser bis

nahe 0° abgekühlt, oder überhaupt Chlor bei dieser Temperatur mit Wasser in Berührung gebracht, so scheidet sich eine feste krystallinische Verbindung beider, Chlorhydrat, aus, welche bei gewöhnlicher Temperatur nur unter einem starken Druck (in zugeschmolzenen Glasröhren) besteht, in diesem Fall aber bei 30° in flüssiges Chlor und Chlorwasser zerfällt.

Das Chlor verbindet sich direkt mit den meisten Elementen, oft schon bei gewöhnlicher Temperatur und zuweilen unter einer Feuererscheinung. So z. B. verbrennen Phosphor, pulveriges Antimon, Arsen u. s. w., wenn man sie in Chlorgas bringt.

Es zersetzt sehr viele organische Verbindungen (aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehend), wobei im Allgemeinen 1 oder n At. Chlor an die Stelle von 1 oder n At. Wasserstoff treten, während Chlorwasserstoff frei wird. Organische Farbestoffe werden vom Chlor gebleicht, weshalb es namentlich in der Form von Chlorkalk zum Bleichen von Zeugen und Papiermasse vielfach benutzt wird. Es vernichtet den Geruch faulender Körper und die in der Luft enthaltenen Ansteckungsstoffe gewisser Krankheiten, so daſs es auch in dieser Hinsicht eine wichtige Anwendung findet.

Das Chlor wurde 1774 von Scheele entdeckt, und hieſs oxydirte Salzsäure, weil man glaubte, es sei eine Verbindung von Salzsäure und Sauerstoff.

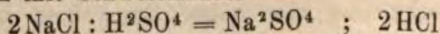
Chlorwasserstoff.

$HCl = 36{,}5.$

V. G. = 18,25.

Wasserstoff und Chlor verbinden sich in Gasform, und zwar stets zu gleichen Volumen, jedoch nicht im Dunklen, sondern nur unter Mitwirkung des Lichts. Im Tageslicht erfolgt die Verbindung langsam und ruhig, im Sonnenlicht plötzlich mit heftiger Explosion. Sie erfolgt gleichfalls durch einen brennenden Körper oder den elektrischen Funken.

Chlorwasserstoffgas erhält man auch durch Erhitzen von Chlornatrium mit Schwefelsäure.



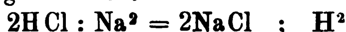
$$2\,NaCl : H^2SO^4 = \underset{\text{Schwefels. Natron}}{Na^2SO^4} \quad ; \quad 2\,HCl$$

Farbloses Gas von höchst stechendem Geruch, nahe $\frac{5}{4}$mal schwerer als Luft; 1 Liter = 1,6352 Grm. Durch einen Druck von 40 Atmosphären läſst es sich zu einer Flüssigkeit verdichten.

1 Vol. Chlor und 1 Vol. Wasserstoffgas bilden 2 Vol. Chlorwasserstoffgas. In zwei Volumen des letzteren ist also:

1 Vol. Chlor	= 35,5	= 1	At.	= Cl
1 „ Wasserstoff	= 1	= 1	„	= H
2 „ Chlorwasserstoff	= 36,5	= 1	Mol.	= HCl

Zu demselben Resultat führt die Analyse des Gases. Erhitzt man Kalium oder Natrium in einem bestimmten Volum von Chlorwasserstoffgas, so entsteht unter einer Feuererscheinung Chlornatrium, und es bleibt genau ein halbes Volum Wasserstoffgas zurück.



$$2HCl : Na^2 = 2NaCl \;;\; H^2$$

Natrium. Chlornatrium.

Chlorwasserstoffgas bildet in der Luft starke Nebel, weil es mit dem Wasser der Luft eine viel weniger flüchtige Verbindung eingeht. In Wasser löst es sich in groſser Menge auf; dabei wird viel Wärme frei, weshalb man das Wasser gut abkühlen muſs. 1 Vol. Wasser von 0° löst unter dem Normaldruck von 760 Mm. 525 Vol. auf; das Volum des Wassers wird dadurch fast um die Hälfte vergröſsert. Eine solche gesättigte Auflösung hat ein V. G. = 1,2257 (Wasser = 1) und enthält 45,15 p. C. ihres Gewichts an Chlorwasserstoff. Die bei gewöhnlicher Temperatur durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in Wasser bis zur Sättigung bereitete ist natürlich weniger concentrirt, sie bildet die gewöhnliche Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure, welche für wissenschaftliche und technische Zwecke vielfache Anwendung findet. Sie raucht an der Luft, riecht wie das Gas, schmeckt sehr sauer und wirkt ätzend. Beim Erhitzen verliert sie fortwährend Chlorwasserstoffgas, bis der Siedepunkt 110° erreicht; die bei dieser Temperatur überdestillirende verdünnte nichtrauchende Säure enthält 20 pCt. Chlorwasserstoff.

Die rohe Salzsäure des Handels, oft ein Nebenprodukt gröſserer technisch-chemischer Processe (Sodabereitung) ist gelb gefärbt, chlor- und eisenhaltig.

Brom.

Atom = Br = 80 (V. G.).
Molekül = Br^2 = 160.

Bromverbindungen (Bromnatrium u. s. w.) begleiten in kleiner Menge die in der Natur vorkommenden Chlorverbindungen, und finden sich insbesondere im Meerwasser, in gewissen Salzseen (z. B. im todten Meer) und Salzsoolen. Als seltenes Mineral kommt Bromsilber vor.

Man gewinnt das Brom aus den Mutterlaugen des Seesalzes und mancher Salzsoolen, indem man die an Bromnatrium und Brommagnesium reiche Flüssigkeit, ähnlich wie zur Chlorbereitung, mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt.

Flüssig, in Masse schwarz, in dünnen Schichten mit rother Farbe durchsichtig, fast dreimal schwerer als Wasser, (V. G. = $2{,}_{97}$), bei $-24^0{,}_5$ eine feste rothbraune Masse bildend. Sehr flüchtig; verbreitet schon bei gewöhnlicher Temperatur rothe Dämpfe von starkem, chlorähnlichem Geruch und gleich heftiger Wirkung auf den Organismus,*) und siedet bei 63°; das V. G. des Bromdampfs (= 80 gegen H) ist 5mal gröfser als das des Sauerstoffs und $5{,}_5$mal gröfser als das der Luft.

Bei 15° löst sich 1 Th. Brom in 30 Th. Wasser mit gelber Farbe auf (Bromwasser). Brom ist auflöslich in Schwefelkohlenstoff und in Chloroform mit braunrother Farbe.

Es dient für sich und in Form einzelner Salze als Heilmittel und in der Photographie.

Das Brom wurde 1826 von Balard in den Mutterlaugen des Seesalzes entdeckt.

Bromwasserstoff.

HBr = 81.
V. G. = $40{,}_5$.

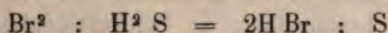
Wasserstoff und Brom verbinden sich nur in hoher Temperatur mit einander. Bromnatrium (oder Bromkalium) und

*) Die Wirkung von Chlor und Brom auf die Respiration mildert man durch Einathmen von Ammoniak, Alkohol oder Aether.

Schwefelsäure zersetzen sich unter Bildung von Bromwasserstoff, Brom und schwefliger Säure.

Bromwasserstoff wird erhalten durch Einwirkung von Bromphosphor auf Wasser, wobei zugleich phosphorige Säure entsteht.

Farbloses Gas, dem Chlorwasserstoffgas in den Eigenschaften sehr ähnlich. Ebenso leicht löslich in Wasser, Bromwasserstoffsäure bildend, welche man (z. B. zur Darstellung von Brommetallen) am leichtesten dadurch erhält, dafs man Brom mit Wasser übergiefst, und Schwefelwasserstoffgas hineinleitet.



$$Br^2 : \underset{\text{Schwefelwasserst.}}{H^2S} = 2HBr ; \underset{\text{Schwefel.}}{S}$$

Bromwasserstoffsäure wird durch Chlor (Chlorwasser) zersetzt, wobei Chlorwasserstoff entsteht und Brom frei wird, welches die Flüssigkeit gelb färbt.

Jod.

Atom = J = 127 (V. G.)
Molekül = J^2 = 254.

Jodverbindungen begleiten in sehr kleiner Menge die im Wasser des Meeres, vieler Salzseen und Salzsoolen enthaltenen Chlor- und Bromverbindungen (von Natrium, Kalium, Magnesium u. s. w.). Jodsilber ist ein sehr seltenes Mineral.

Aus dem Meerwasser nehmen Thiere und Pflanzen des Meeres neben anderen Salzen auch Jodverbindungen in sich auf. Das als Arzneimittel benutzte flüssige Fett verschiedener Fische (insbesondere von Kabliau, Gadus morrhua), der Leberthran, enthält 3—4 Th. Jod in 10000 Th.; der Badeschwamm, vorzüglich aber der Tang (Fucus-, Laminaria- und Ulva-Arten) sind jodhaltig.

Der Tang wird verbrannt; die Asche, in Schottland Kelp, in Frankreich Varec genannt, wird mit Wasser ausgelangt. Nachdem die vorherrschenden Salze (Sulfate und Chloride von Kalium und Natrium) auskrystallisirt sind, bleibt eine Mutterlauge, welche Jodnatrium und andere Jodverbindungen enthält, und bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure Jod liefert.

Fest, schwarz, in Rhombenoktaedern krystallisirt, metallglänzend, nahe 5mal schwerer als Wasser (V. G. = 4,948). Färbt die Haut braun, schmilzt bei 107° und siedet bei 180°. Der Joddampf hat eine ausgezeichnet violette Farbe, welche ein wichtiges Kennzeichen für das Jod ist, und bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur; er besitzt einen eigenthümlichen chlorähnlichen Geruch und ist fast genau 8mal schwerer als Sauerstoffgas und 8,8mal schwerer als Luft.

Jod löst sich in Wasser äußerst wenig, leicht in Jodwasserstoffsäure oder in der Auflösung von Jodkalium; auch in Alkohol mit braunrother, in Schwefelkohlenstoff und in Chloroform mit schön rother Farbe.

Eine Flüssigkeit, welche freies Jod enthält, wird durch Stärkekleister intensiv blau gefärbt; daher dient letzterer zur Entdeckung selbst sehr kleiner Mengen Jod.

Das Jod wird als Arzneimittel und für photographische Zwecke, sowohl für sich, als auch in Form verschiedener Verbindungen gebraucht.

Es wurde 1811 von Courtois entdeckt und von Gay-Lussac wissenschaftlich untersucht.

Jodwasserstoff.

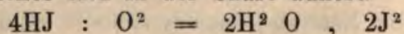
HJ = 128.

V. G. = 64.

Wasserstoff und Jod verbinden sich direkt nicht mit einander. Jodkalium (oder Jodnatrium) und Schwefelsäure liefern fast nur Jod und schweflige Säure. Jodwasserstoff erhält man durch Erwärmen von Jodphosphor mit wenig Wasser.

Farbloses Gas, dem Brom- und Chlorwasserstoff sehr ähnlich.

Eine Auflösung in Wasser, verdünnte Jodwasserstoffsäure, stellt man aus Jod, Wasser und Schwefelwasserstoff dar (vgl. Bromwasserstoff). Sie färbt sich an der Luft gelb oder braun, weil durch die Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs Jod frei wird, welches sich in der Säure auflöst.



$$4HJ \; : \; O^2 \; = \; 2H^2O \; , \; 2J^2$$

Jodwasserstoffsäure wird durch Chlor (Chlorwasser) zersetzt, wobei Chlorwasserstoff entsteht und Jod frei wird, welches die Flüssigkeit gelb färbt, oder als braunschwarzes Pul-

r niederfällt, und durch die Farbe seiner Dämpfe oder durch Stärkekleister leicht zu erkennen ist.

Fluor.

Atom = Fl = 19.

Ist wegen seiner grofsen Verwandtschaft zu anderen Körpern sehr schwer aus seinen Verbindungen abzuscheiden. Soll ein farbloses Gas bilden.

Es kommt in Verbindung mit Calcium, Aluminium etc. in der Natur vor. Die wichtigsten fluorhaltigen Mineralien sind:

Flufsspath.
(Fluorcalcium.)
$CaFl^2$

Kryolith.
(Fluoralumi niumnatrium.)
Na^6AlFl^{12}

Topas.
(Kieselfluoraluminium und kieselsaure Thonerde.)



$$\left\{ \begin{array}{l} AlSiFl^{10} \\ 5AlSiO^5 \end{array} \right\}$$

Fluorwasserstoff.

HFl = 20.

Durch Erhitzen von saurem Fluorkalium, HFl + KFl, in einer Platinretorte mit eben solcher durch eine Kältemischung abgekühlter Vorlage. Stark rauchende Flüssigkeit, V. G. = 0,988 bei 13°,5, siedet bei 19°,5.

Gewöhnlich erwärmt man ein Gemenge von feingepulvertem Flufsspath mit Schwefelsäure.



$$CaFl^2 : H^2SO^4 = CaSO^4 , 2HFl.$$

Schwefels. Kalk.

Der Versuch geschieht in einer Retorte aus Platin oder Blei, weil Glas oder Porzellan stark angegriffen werden.

Die Säure und ihre Dämpfe gehören zu den ätzendsten Körpern, und bei ihrer Darstellung hat man sich vor ihrer gefährlichen Wirkung auf die Haut und die Lungen sorgfältig zu schützen.

Leitet man die Dämpfe in Wasser, so erhält man ein

mehr oder weniger verdünnte Fluorwasserstoffsäure, welche sich in Gefäfsen von Platin, Silber, Blei, Kautschuk oder Gutta Percha aufbewahren läfst.

Die Fluorwasserstoffsäure zeichnet sich dadurch vor allen Säuren aus, dafs sie Kieselsäure leicht auflöst. Deshalb greift sie kieselsäurehaltige Körper (Glas, Porzellan) stark an, und dient zur Analyse derselben, sowie zum Glasätzen.

Letzteres verstand schon Schwankhard in Nürnberg um 1670, aber erst Scheele wies 1771 die Eigenthümlichkeit der Säure nach.

Allgemeine Betrachtungen über Chlor, Brom, Jod und Fluor.

Die Aehnlichkeit dieser Körper ist schon längst erkannt worden. Man nannte sie früher Salzbildner, ein Name, welcher mit gröfserem Recht den Metallen zukommt.

Sie bilden mit dem Wasserstoff gasförmige Verbindungen; 1 Vol. ihres Gases und 1 Vol. Wasserstoffgas geben 2 Vol. der gasförmigen Verbindung. Da nun gleiche Volume einfacher Gase gleichviel Atome enthalten, so verbindet sich 1 At. Wasserstoff stets mit 1 At. dieser Körper. Ein Atom von ihnen wird durch ein Atom Wasserstoff gebunden oder gesättigt; sie sind daher, gleich dem Wasserstoff selbst, einwerthige Elemente. Sie theilen diese Eigenschaft mit dem Kalium (K), Natrium (Na) und Silber (Ag), und wenn sie sich mit diesen verbinden, so besteht das Mol. der Verbindung aus je einem Atom der Bestandtheile. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist:

						1 Mol. =
39	Kalium	+	35,5	Chlor	= KCl	74,5
39	„	+	80	Brom	= KBr	119
39	„	+	127	Jod	= KJ	166
39	„	+	19	Fluor	= KFl	58
23	Natrium	+	35,5	Chlor	= NaCl	58,5
23	„	+	80	Brom	= NaBr	103
23	„	+	127	Jod	= NaJ	150
23	„	+	19	Fluor	= NaFl	42
108	Silber	+	35,5	Chlor	= AgCl	143,5
108	„	+	80	Brom	= AgBr	188
108	„	+	127	Jod	= AgJ	235
108	„	+	19	Fluor	= AgFl	127

Die Zahlen 35,5, 80, 127, 19 sind also die Atomgeehte des Chlors, Broms, Jods und Fluors, gleichwie sie Gasvolumgewichte dieser Körper*) sind, wobei stets kt. oder 1 Vol. Wasserstoff die Einheit bildet. Sie sind Slich die Aequivalentgewichte, d. h. diejenigen Gehtsmengen, welche bei Verbindungen und Zersetzungen - und austreten.

Erhitzt man Jodkalium in Chlorgas, so entsteht Chlorium, indem 35,5 Th. Chlor an die Stelle von 127 Th. Jod ten.

Zugleich ergiebt sich, dafs 39 Th. Kalium, 23 Th. Naım, 108 Th. Silber die Gewichte je eines Atoms dieser rper, d. h. ihre Atomgewichte und zugleich diejenigen Menı sind, welche bei Zersetzungen an die Stelle von 1 Th. ısserstoff treten.

Glüht man Silber in Chlorwasserstoffgas, so entsteht ılorsilber und Wasserstoff wird frei; 108 Th. Silber zertzen 36,5 Th. Chlorwasserstoff, indem sie sich mit den darin thaltenen 35,5 Th. Chlor verbinden, während 1 Th. Wasrstoff frei wird.

Also verhalten sich die Aequivalente von Wasserstoff, alium, Natrium und Silber = 1 : 39 : 23 : 108.

Sauerstoff.

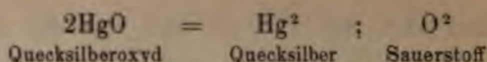
Atom = O = 16 (V. G.)
Mol. = O^2 = 32.

Im Wasser ($\frac{8}{9}$ oder fast 89 pCt.), in der Luft (23 pCt.), der Mehrzahl der Mineralien und der organischen Verbinıngen, überhaupt seiner Menge nach alle anderen Elemente ɔerwiegend.

Darstellung. 1. Aus Metalloxyden.

Die Oxyde der sogenannten edlen Metalle (Gold, Silber, ueckSilber) zersetzen sich beim Erhitzen in Metall und Sauertoff. Gewöhnlich benutzt man Quecksilberoxyd.

*) Für *das Fluor hypothetisch* und vorläufig angenommen.

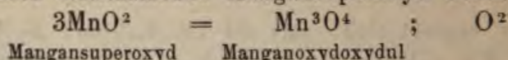


$$2HgO \quad = \quad Hg^2 \quad ; \quad O^2$$

Quecksilberoxyd Quecksilber Sauerstoff

Beide Bestandtheile werden verflüchtigt, aber die Qu silberdämpfe verdichten sich in einer Vorlage oder in Wa zu flüssigem Metall, während der Sauerstoff gasförmig weicht.

Die Superoxyde, d. h. gewisse sauerstoffreiche Me oxyde, zersetzen sich beim Erhitzen in Sauerstoff und sa stoffärmere Oxyde. Man glüht Braunstein, womit man als Mineral vorkommende Mangansuperoxyd bezeichnet.



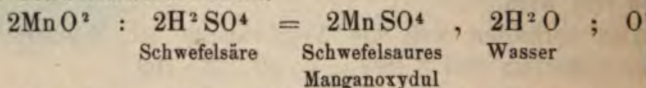
$$3MnO^2 \quad = \quad Mn^3O^4 \quad ; \quad O^2$$

Mangansuperoxyd Manganoxydoxydul

Da 1 At. Mangan = Mn = 55
2 „ Sauerstoff = 2O = 32
so wiegt 1 Mol. MnO^2 = 87

Es wiegen 3 Mol. folglich 261, und diese geben 1 = 32 Th. Sauerstoff oder 12¼ pCt.

Das Mangansuperoxyd verliert also beim Glühen ein tel seines Sauerstoffs. Noch mehr erhält man, wenn ma mit Schwefelsäure erhitzt.

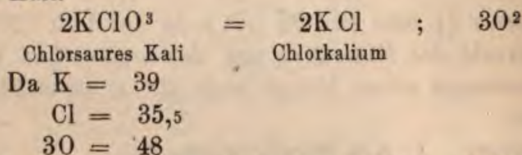


$$2MnO^2 \; : \; 2H^2SO^4 \; = \; 2MnSO^4 \; , \; 2H^2O \; ; \; O$$

Schwefelsäre Schwefelsaures Manganoxydul Wasser

Auf diesem Wege liefern also 2 Mol. Mangansuper (= 2·87 = 174 Th.) 1 Mol. = 32 Th. Sauerstoff oder p. C., d. h. die Hälfte des in ihnen enthaltenen.

2. Aus Salzen, deren elektronegatives Radikal ein sa stoffreiches ist. Beim Erhitzen des Salzes zersetzt sich unter Entwickelung von Sauerstoff. Am besten dient c saures Kali.



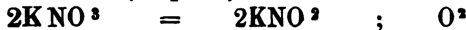
$$2KClO^3 \quad = \quad 2KCl \quad ; \quad 3O^2$$

Chlorsaures Kali Chlorkalium

Da K = 39
Cl = 35,5
3O = 48

1 Mol. = 122,5, so liefern 2 Mol. = 245 Th. des zes 3 Mol. = 96 Th. Sauerstoff oder mehr als 39 p. C. chlorsaure Kali giebt das meiste und zugleich das r Sauerstoffgas.

r wird das Radikal ClO^3 in Cl und 3O zersetzt, von
:steres mit dem Kalium in Verbindung bleibt. In ande-
len giebt das Radikal der Säure nur einen Theil sei-
ıerstoffs her. Dies ist z. B. der Fall beim Glühen von
'saurem Kali (Salpeter).



$2KNO^3 = 2KNO^2 ; O^2$

Salpetersaures Kali Salpetrigsaures Kali

rb- und geruchloses permanentes Gas, 16mal schwerer
sserstoffgas; auf Luft bezogen, ist sein V. G. = 1,1056;
= 1,4336 Grm. (1 Grm. = 697,5 Kubikcentimeter).
ı die Verbrennung brennbarer Körper in der Luft auf
des in ihr enthaltenen Sauerstoffs erfolgt, so geschieht
reinem Sauerstoffgas um vieles lebhafter, rascher und
ırkerer Licht- und Wärmeentwicklung. Ein glimmen-
lzspahn entflammt sich; Schwefel verbrennt mit blau-
ır, Phosphor mit weißer intensiv leuchtender Flamme,
glüht lebhaft, Eisendraht verbrennt mit Funkensprühen,
andere Metalle. Das Verbrennungsprodukt ist eine
offverbindung; Schwefel, Phosphor, Kohle geben die
:ide von schwefliger, Phosphor- und Kohlensäure,
giebt Eisenoxydoxydul.
de Verbindung eines Körpers mit Sauerstoff heißt ein
, der Process selbst Oxydation.
itet man Sauerstoffgas durch eine Weingeist- oder Gas-
(Sauerstoffgebläse), so ist man dadurch im Stande,
und andere strengflüssige Körper zu schmelzen.
ktiver Sauerstoff. Unter gewissen Umständen tritt
ıerstoff mit ganz besonderen Eigenschaften auf, worun-
nentlich das Vermögen, sich direkt mit anderen Kör-
u verbinden, auf welche der gewöhnliche Sauerstoff
gleichen Umständen ohne Wirkung ist. Der aktive
toff oder das Ozon entsteht, wenn durch trock-
ıuerstoffgas elektrische Funken oder ein elektrischer
geleitet werden, oder wenn elektrische Entladungen in
ıft (durch den Blitz, durch Elektrisirmaschinen) statt-
; er entsteht ferner bei der Elektrolyse des Wassers,
Sauerstoff theilweise als Ozon erscheint (s. Wasser).
ldet sich bei vielen Oxydationsprocessen, z. B. wenn
ıor bei Gegenwart von Wasser sich an der Luft oxydirt.

In allen diesen Fällen ist nur ein kleiner Theil des Sau stoffs im aktiven (ozonisirten) Zustande. Reines Ozon ist n bekannt.

Von eigenthümlichem Geruch (Blitzgeruch), von w größerer Dichte als gewöhnlicher Sauerstoff; geht bei höher Temperatur (über 200°) unter Volumvermehrung in dies über. Die starke oxydirende Kraft des Ozons äußert si unter anderem dadurch, daß es Jodkalium zersetzt und J frei macht, Metalle, selbst Silber, in Superoxyde, Schwef metalle in Sulfate verwandelt, Pflanzenfarben bleicht, die a koholische Auflösung von Guajakharz bläut, und Fäulni geruch und Miasmen zerstört.

Man hat die sauerstoffreichen Oxyde, welche aktive Sauerstoff als Ozon liefern, *Ozonide* genannt. Zu ihnen g hören Chromsäure, Ueberchromsäure, Mangansäure, Ueberma gansäure, Mangan- und Bleisuperoxyd, unterchlorige Säu u. s. w. Manche unterscheiden ein sogenanntes *Antozo* d. h. den aktiven Sauerstoff der Superoxyde von Wasserst Kalium, Baryum u. s. w. Auch wird behauptet, daß bei Modifikationen sich gegenseitig aufheben, d. h. in gewöhnl chen Sauerstoff verwandeln.

Sauerstoff ist das einzige für die Respiration tauglic Gas (daher in früheren Zeiten Lebensluft genannt); er ve wandelt das dunkle venöse Blut in hellrothes arterielles. I aktiven Zustande ist seine Wirkung auf den Organismus se energisch.

Scheele und *Priestley* entdeckten 1774 fast zu gle cher Zeit den Sauerstoff, und *Schönbein* wies 1840 zuer den aktiven Zustand nach.

…bindungen von Sauerstoff und Wasserstoff.

Wasser.

$H^2O = 18.$
Gas-V. G. = 9.

…Wenn Wasserstoff verbrennt, so verbindet er sich mit …rstoff; das Verbrennungsprodukt ist Wasser.

…Sauerstoffgas und Wasserstoffgas gehen, wenn man sie …t, an und für sich keine Verbindung ein; durch einen …nden oder brennenden Körper aber, oder durch Platin…amm, oder durch den elektrischen Funken erfolgt die …indung plötzlich unter starker Detonation und Wärme…ckelung, daher das Gemisch beider Gase Knallgas heifst. … man durch eine Wasserstoffflamme in geeigneter Weise …rstoffgas strömen (Knallgasgebläse), so erhält man die …v höchste, wenn auch nur auf einen kleinen Raum be…nkte Temperatur; sie vermag, die strengflüssigsten Kör… (Platin, Kieselsäure, Thonerde) zu schmelzen, sie macht …re (z. Kalk) so intensiv glühend oder leuchtend, dafs …n Licht das Auge blendet (Anwendung beim Hydro…gen-Mikroskop; als Signallicht für Leuchtthürme vorge…lagen).

Ein Vol. Wasserstoffgas verbindet sich beim Verbrennen … genau einem halben Vol. Sauerstoffgas. Erfolgt die Ver…nnung des Gasgemenges in diesem Verhältnifs in einem …geschlossenen Raum, z. B. in einem getheilten durch Queck…ber abgesperrten Glasrohr mittelst des elektrischen Fun…ns, so bleibt von den Gasen nichts zurück, denn der zuerst …tstandene Wasserdampf verdichtet sich beim Erkalten zu …enigen Tropfen flüssigen Wassers. Dieser wichtige Versuch …eweist die Volumzusammensetzung des Wassers aus 1 Vol. …auerstoffgas und 2 Vol. Wasserstoffgas. Er lehrt aber auch …ugleich durch die Volumgewichte beider die Gewichtszusam…mensetzung des Wassers kennen:

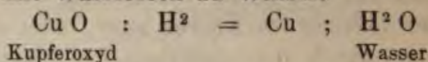
1 Vol. Wasserstoff = 1
1 „ Sauerstoff = 16,

also wiegen

2 Vol. Wasserstoff = 2
1 „ Sauerstoff = 16
18

9 Th. Wasser bestehen also aus 1 Th. Wasserstoff
und 8 Th. Sauerstoff ($\frac{8}{9}$), oder 100 Th. Wasser enthal
11,1 Th. Wasserstoff und 88,9 Th. Sauerstoff.

Zu demselben Resultat gelangt man, wenn man gewis
Metalloxyde, z. B. Kupferoxyd, in Wasserstoffgas erhitzt;
werden dadurch zu Metall reducirt, und ihr Sauerstoff v
bindet sich mit Wasserstoff zu Wasser.



$CuO : H^2 = Cu ; H^2O$

Kupferoxyd Wasser

Man wägt das Kupferoxyd, das reducirte Kupfer und
durch die Reduktion entstandene Wasser. Die Gewichtsd
ferenz zwischen den beiden ersten, oder der Sauerstoff d
Kupferoxyds (dessen Zusammensetzung bei dieser Gelegenh
gefunden wird), abgezogen vom Gewicht des Wassers, ergi
das Gewicht des in diesem enthaltenen Wasserstoffs. M
findet auf diese Art, daſs 79,4 Th. Kupferoxyd 63,4 Th. K
pfer und 18 Th. Wasser liefern, daſs also 79,4 − 63,4 = 16 T
Sauerstoff sich mit 2 Th. Wasserstoff verbunden haben.

Wieviel Vol. Wasserdampf entstehen aus der Verbindu
von 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas? Die
Frage läſst sich experimental lösen, indem man durch ein
besonderen Apparat das bei der Verbrennung des Gasgeme
ges entstandene Wasser in dem Glasrohr wieder in Dam
verwandelt und dessen Volum beobachtet. Sie läſst sich ab
auch durch Rechnung beantworten, wenn man das V. G. d
Wasserdampfs kennt. Letzteres ist = 9, d. h. Wasserdam
ist 9 mal dichter oder schwerer als Wasserstoffgas. Da nu

2 Vol. Wasserstoffgas = 2
1 „ Sauerstoffgas = 16,

so ist $2 + 16 = 18 = 2 \cdot 9$ das Gewicht von 2 Vol. Wasse
dampf.

1 Vol. Sauerstoffgas und 2 Vol. Wasserstoffgas liefern al
2 Vol. Wassergas oder Wasserdampf. Es erfolgt also ei
Verdichtung auf $\frac{2}{3}$ des ursprünglichen Volums. 1 Vol. Wasse
dampf enthält 1 Vol. Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffga

Da gleiche Volume der Gase gleichviel Atome enthalten, sind im Wasser 2 At. Wasserstoff mit 1 At. Sauerstoff verbunden; das Molekül des Wassers ist H^2O und wiegt 18; es ist zugleich das Gewicht von 2 Vol. Wassergas.

1 Mol.	Wasserstoff	$= H^2$	$= 2$	$= 2$	Vol. Gas
1 „	Sauerstoff	$= O^2$	$= 32$	$= 2$	„ „
1 „	Wasser	$= H^2O$	$= 18$	$= 2$	„ „

1 Liter Wasserdampf wiegt $9 \cdot 0{,}0896 = 0{,}8064$ Grm.

Das Wasser wird vom Chlor zersetzt, wenn man Wasserdämpfe mit Chlor durch eine glühende Röhre leitet. Es entwickelt sich ein Gemenge von Sauerstoff und Chlorwasserstoffgas, welches letztere durch Kalilauge oder Kalkmilch absorbirt werden kann (s. ferner Zersetzung des Chlorwassers im Licht).

Die Zersetzung des Wassers durch den elektrischen Strom liefert ein Gemenge beider Gase (Knallgas) oder bei geeigneter Vorrichtung jedes für sich. Der Pol, an welchem sich das Sauerstoffgas entwickelt, heifst der + Pol, derjenige, von welchem das Wasserstoffgas aufsteigt, der — Pol. Wegen der ungleichen Löslichkeit beider Gase in Wasser und der Bildung von aktivem Sauerstoff erhält man sie auf diese Art nicht genau in dem richtigen Volumverhältnifs.

Das Wasser geht bei 0° in den festen Zustand über, wobei es sich ausdehnt; das V. G. des Eises ist 0,94 (das des flüssigen Wassers ist die Einheit der V. G. aller flüssigen und festen Körper). Wenn Eis von 0° sich in Wasser von 0° verwandelt, so wird so viel Wärme gebunden (latent), als ein gleiches Gewicht Wasser von 0° bis 80° erwärmen würde. Der Siedepunkt des Wassers ist von dem Luftdruck abhängig; unter dem normalen Druck, welcher dem Gewicht einer Quecksilbersäule von 760 Mm. (Millimeter) Höhe das Gleichgewicht hält (mittlerem Barometerstand) und als der Druck einer Atmosphäre bezeichnet wird, liegt der Siedepunkt des Wassers bei 100°. (Auf dem Gipfel des Montblanc, der 4770 Meter über dem Meere, und auf dem der Luftdruck nur noch 417 Mm., siedet das Wasser schon bei 84°.)

Durch das Sieden geht das flüssige Wasser von 100° in Wasserdampf von 100° über, wobei eine Quantität Wärme gebunden (latent) wird, hinreichend, ein gleiches Gewicht

Wasser von 100° bis 536°,5 zu erhitzen. (Ihre Benutzung beim Dampfkochen. Nothwendigkeit, bei Destillationen die Vorlage abzukühlen.)

Das V. G. des Wasserdampfs (s. oben) ist = 9, oder, auf Luft bezogen, = 0,623. 1 Vol. flüssiges Wasser bildet 1700 Vol. Wasserdampf von 100°. Wasserdampf ist farblos, an und für sich unsichtbar. Bei seiner Abkühlung bildet er Bläschen flüssigen Wassers (sichtbaren Wasserdunst, Nebel). Die Verdampfung des Wassers erfolgt bei jeder Temperatur unter dem Siedepunkt von der Oberfläche aus (Verdunstung); sie wird in geschlossenen Räumen durch die Gegenwart hygroskopischer Körper (Schwefelsäure, Chlorcalcium, Kalk) beschleunigt und für chemische Zwecke benutzt (Exsiccator).

Das in der Natur vorkommende Wasser ist nicht rein, es enthält Mineral- und organische Stoffe aufgelöst, mit denen es in Berührung kam. Die fast immer wiederkehrenden Bestandtheile des Wassers der Quellen, Brunnen, Flüsse und Binnenseen sind: Kalk, Magnesia, Natron, Kohlensäure, Schwefelsäure und Chlor, sämmtlich in Form von Salzen, die Kohlensäure theilweise im freien Zustande. Kalkreiches Wasser nennt man hartes; es giebt mit Seifenauflösung eine Fällung von Kalkseife.

Mineralwasser enthalten die genannten und oft noch andere Stoffe, häufig in relativ gröfserer Menge (Eisenquellen, Schwefelquellen); Thermen haben eine die mittlere Bodenwärme überschreitende Temperatur und stammen aus gröfseren Tiefen; Salzquellen, Salzseen und das Meer sind reich an Salzen, namentlich Chlornatrium. Selbst Regenwasser ist nicht rein; es enthält organische und mineralische, in der Luft als Staub schwebende Stoffe.

Reines Wasser gewinnt man durch Destillation (destillirtes Wasser.)

Alles Wasser enthält Luft aufgelöst, von der es durch Auskochen und Erkalten unter Luftabschlufs befreit wird (s. atmosphärische Luft).

Das Wasser ist das allgemeinste Lösungsmittel für eine Unzahl natürlicher und künstlicher Verbindungen. Viele sind leicht-, viele schwerlöslich. Eine gegebene Menge Wasser löst von einem Körper bei einer bestimmten Temperatur ein

Maximum auf, und eine derartige Lösung heifst gesättigt; mit steigender Temperatur wächst in der Regel die Menge des Löslichen, selten findet das Umgekehrte statt. Dies gilt insbesondere für die grofse Klasse der Salze. Eine Salzlösung hat einen höheren Siedepunkt als Wasser; eine gesättigte Kochsalzauflösung siedet bei 108° (nützliche Anwendung von Salzlösungen als Bäder zum Erhitzen von Körpern zwischen 100 und 200°). Durch Abkühlen einer heifs gesättigten Lösung oder durch Abdampfen scheidet sich ein Theil des Gelösten, oft in Krystallen, aus; die übrigbleibende gesättigte Lösung heifst Mutterlauge.

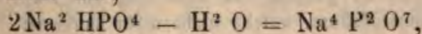
Die gesättigten Lösungen sind keine chemische Verbindungen im wahren Sinne des Worts, weil ihr Bestand von der Temperatur abhängt.

Viele Körper, besonders Salze, verbinden sich jedoch auch chemisch mit bestimmten Mengen Wasser (Krystallwasser), obwohl auch dies durch Erwärmen entfernt werden kann. Manche krystallisiren bei niederer Temperatur mit mehr Wasser als bei höherer, besitzen dann aber immer eine verschiedene Krystallform. Wasserreiche Salze verlieren schon an trockner Luft einen Theil Krystallwasser, sie verwittern. Manche schmelzen beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser, werden nach dem Verlust desselben fest, und kommen in stärkerer Hitze abermals in (glühenden) Flufs.

Den Gegensatz zu den verwitternden Körpern bilden die zerfliefslichen, welche das in der Luft enthaltene Wasser anziehen und sich darin lösen (Chlorcalcium, kohlensaures Kali).

In den festen wasserhaltigen Verbindungen existirt das Wasser in fester Form.

Fast alle Körper, welche Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, geben beim Erhitzen Wasser, welches sich unter dem Einflufs der höheren Temperatur aus jenen beiden gebildet hat. In diesem Fall sind die chemischen Eigenschaften des Körpers verändert, und in vielen Fällen kehrt er durch Berührung mit Wasser nicht in den früheren Zustand zurück. Wird z. B. gewöhnliches phosphorsaures Natron, Na^2HPO^4, geglüht, so treten aus 2 Mol. des Salzes H^2 und O in der Form von Wasser aus,

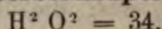


$$2Na^2HPO^4 - H^2O = Na^4P^2O^7,$$

und der Rest, pyrophosphorsaures Natron, nimmt wohl Krystallwasser auf, wird aber dadurch nicht wieder zu phosphorsaurem Natron.

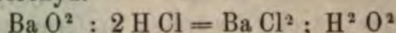
Die chemische Natur des Wassers wurde 1781 von Cavendish und von Lavoisier erkannt, die elektrische Zersetzung 1800 durch Nicholson und Carlisle, die Volumzusammensetzung 1805 von Gay-Lussac entdeckt.

Wasserstoffsuperoxyd.



$$H^2 O^2 = 34.$$

Durch Erwärmen von Mangansuperoxyd mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich Chlor (S. 33). Ebenso verhält sich Baryumsuperoxyd, $Ba O^2$. Trägt man dasselbe aber allmälig in kalte und verdünnte Chlorwasserstoffsäure, so entsteht Wasserstoffsuperoxyd.



$$Ba O^2 : 2 H Cl = \underset{\text{Chlorbaryum}}{Ba Cl^2} ; H^2 O^2$$

Zweckmäfsiger noch ist die Zersetzung durch Kieselfluorwasserstoffsäure, immer aber ist die Reindarstellung etwas schwierig.

In kleiner Menge bildet es sich bei der Oxydation des Phosphors in feuchter Luft, der Elektrolyse des Wassers, der Einwirkung des letzteren auf die Superoxyde von Kalium und Natrium (S. 44).

Flüssig, mittelst der Luftpumpe bis zu einer Dichte von 1,45 concentrirbar. Wirkt stark oxydirend (zerstört die Haut) und bleichend, zersetzt sich beim Erwärmen, und zwar mit grofser Heftigkeit, in Wasser und Sauerstoffgas, welches zum Theil aktiv ist (S. 43). Deshalb sein Name: oxydirtes Wasser. Auch andere Körper bewirken diese Zersetzung; manche, wie Platin und andere Metalle, Kohle, ohne chemische Veränderung, während viele oxydirbare hierbei Sauerstoff aufnehmen.

Wasserstoffsuperoxyd*) verwandelt die gelbe Auflösung von Chromsäure zuerst in eine blaue von Ueberchromsäure,

---

*) Für diesen Zweck genügt eine Auflösung von $Ba O^2$ in kalter verdünnter Chlorwasserstoffsäure, welche nicht mehr sauer ist.

ber sehr bald entwickelt sich (inaktiver) Sauerstoff, und die Auflösung wird grün durch Reduktion zu Chromoxyd.

Ebenso zersetzt sich Wasserstoffsuperoxyd mit Mangansuperoxyd (bei Gegenwart einer Säure) zu Wasser, Manganoxydul und Sauerstoff. Silberoxyd verwandelt es in metallisches Silber.

Diese Erscheinungen hat man als katalytische Wirkung bezeichnet, und nimmt an, der aktive Sauerstoff von H^2O^2 (Antozon) besitze die entgegengesetzte Polarität desjenigen in dem anderen Oxyd (Ozonid), daher das Bestreben beider, sich zu gewöhnlichem Sauerstoff zu vereinigen.

Vergleich von Wasserstoff, Chlor und Sauerstoff.

Während Wasserstoff und Sauerstoff farb- und geruchlose permanente in Wasser sehr wenig lösliche Gase sind, ist das Chlor ein gefärbtes stark riechendes coercibles in Wasser reichlicher lösliches Gas.

Wasserstoff ist ein brennbares Element; Sauerstoff und Chlor sind Verbrenner. Der Wasserstoff ist gleich den übrigen brennbaren Elementen (Metallen) elektropositiv gegenüber dem Sauerstoff und dem Chlor, welche elektronegativ sind (vergl. S. 20). Deshalb haben Wasserstoff und Chlor, Wasserstoff und Sauerstoff die Eigenschaft, sich leicht zu innigen Verbindungen zu vereinigen, während Sauerstoff und Chlor nur schwierig sich verbinden, und ihre Verbindungen sich äufserst leicht wieder zersetzen.

Die Wasserstoffverbindungen des Chlors und des Sauerstoffs besitzen ganz verschiedene Eigenschaften. Chlorwasserstoff ist eine starke Säure, Wasser ein neutraler Körper.

Sie besitzen aber auch eine verschiedene Volumzusammensetzung, denn 1 Vol. Chlor verbindet sich mit 1 Vol. Wasserstoff zu 2 Vol. Chlorwasserstoff, während 1 Vol. Sauerstoff sich mit 2 Vol. Wasserstoff zu 2 Vol. Wassergas vereinigt.

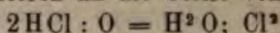
Wenn Chlorwasserstoff durch Kalium, Natrium oder Silber zersetzt wird, tritt 1 At. dieser Elemente an die Stelle eines At. Wasserstoff,



$$HCl : K = KCl; H \qquad HCl : Ag = AgCl; H$$

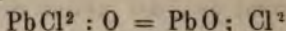
Deshalb nannten wir alle diese Elemente einwerthige (S. 17).

Wird aber Chlorwasserstoff durch Sauerstoff zersetzt, so tritt 1 At. des letzteren an die Stelle von zwei At. Chlor.



$$2HCl : O = H^2O; Cl^2$$

Dasselbe ist der Fall, wenn andere Chlorverbindungen sich in Oxyde verwandeln.

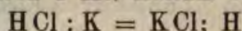


$$PbCl^2 : O = PbO; Cl^2$$

Also sind 2 At. Chlor aequivalent einem At. Sauerstoff; Sauerstoff ist ein zweiwerthiges Element (S. 17).

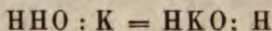
Deshalb gelten Chlorwasserstoff HCl und Wasser H^2O als Muster (Typen) aller jener zahlreichen Verbindungen, in welchen zwei einwerthige Elemente, oder ein ein- und ein zweiwerthiges enthalten sind.

Ihre Zersetzung durch Kalium oder Natrium beweist, daſs das Mol. Chlorwasserstoff nur ein Wasserstoffatom, das Wassermolekül deren zwei enthält. Jenem wird der ganze Wasserstoffgehalt durch 1 At. Kalium sofort entzogen:



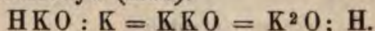
$$HCl : K = KCl; H$$

Dem Wasser aber wird zunächst die Hälfte des Wasserstoffs entzogen:



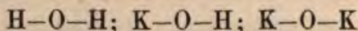
$$HHO : K = HKO; H$$

Wird das Kaliumhydroxyd mit einem zweiten At. Kalium erhitzt, so tritt die zweite Hälfte des Wasserstoffs aus, und es bildet sich Kaliumoxyd (Kali).



$$HKO : K = KKO = K^2O; H.$$

Die Constitution von HCl, von KCl, NaCl, AgCl u. s. w. ist selbstverständlich; beide einwerthige Atome hängen in Folge ihrer chemischen Anziehung im Mol. der Verbindung zusammen. Ein Sauerstoffatom jedoch muſs zwei Anziehungspunkte für den Wasserstoff, das Kalium etc. haben; wir müssen uns das Wasser, das Kaliumhydroxyd und das Kaliumoxyd gleichsam als



$$H-O-H; K-O-H; K-O-K$$

denken, d. h. das zweiwerthige Sauerstoffatom als das Bindemittel für die zwei einwerthigen Atome.

Die Säuren, die Basen und die Salze (die Oxysalze) denken wir uns nach Art des Wassers constituirt (S. 24). In

den Säuren steht an Stelle des einen Wasserstoffatoms das Säureradikal:



$$\text{Salpetersäure} = H{-}O{-}(NO^2)$$

In den Basen steht an der Stelle desselben ein elektropositives Element (Metall):



$$\text{Kaliumhydroxyd} = K{-}O{-}H.$$

In den Salzen ist der Ersatz ein vollständiger:



$$\text{Salpetersaures Kali} = K{-}O{-}(NO^2).$$

Die Verbindungen von Sauerstoff mit Wasserstoff und Chlor (Brom, Jod).

Nur indirekt vermag man die drei Elemente zu verbinden. Dadurch entstehen Körper, welche zu der Klasse der Säuren gehören, und im Allgemeinen leicht zersetzbar sind. Bei diesen Zersetzungen entstehen zuweilen noch viel losere Verbindungen von Sauerstoff und Chlor (Brom, Jod).

Beim Chlor kennt man vier solcher Säuren:



$HClO$ = Unterchlorige Säure



$HClO^2$ = Chlorige Säure



$HClO^3$ = Chlorsäure



$HClO^4$ = Ueberchlorsäure.

Wegen ihrer Zusammensetzung pflegt man sie auch Oxychlorwasserstoffsäuren zu nennen.

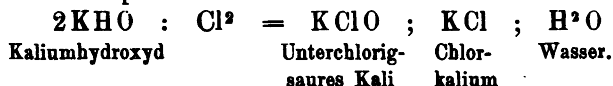
Säuren des Chlors.

Unterchlorige Säure.



$$HClO = 52{,}5.$$

Sie bildet sich durch Einwirkung des Chlors auf verdünnte Lösungen der Hydroxyde von Kalium oder Natrium oder von kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron bei niederer Temperatur.

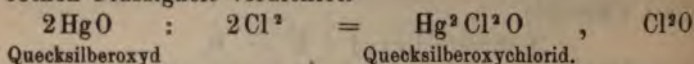


$$2KHO : Cl^2 = KClO ; KCl ; H^2O$$

Kaliumhydroxyd — Unterchlorigsaures Kali — Chlorkalium — Wasser.

Die Flüssigkeit, welche unterchlorigsaures Kali und Chlorkalium enthält, bleicht organische Farbstoffe.

Wird amorphes (gelbes) Quecksilberoxyd in der Kälte in trocknes Chlor gebracht, so verwandelt sich dasselbe in ein rothgelbes Gas, welches sich bei — 10° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit verdichtet.



$$2HgO \quad : \quad 2Cl^2 \quad = \quad Hg^2Cl^2O \quad , \quad Cl^2O$$

Quecksilberoxyd Quecksilberoxychlorid.

Das Gas und die Flüssigkeit sind das Anhydrid der unterchlorigen Säure, d. h. letztere minus Wasser,

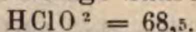
$$2HClO - H^2O = Cl^2O.$$

Beide haben einen chlorähnlichen Geruch, zersetzen sich am Licht und beim Erhitzen, in diesem Fall mit einer Explosion, in Chlor und Sauerstoff, und wirken kräftig oxydirend auf sehr viele Körper.

Beide werden von Wasser aufgenommen, wobei unterchlorige Säure entsteht, welche sich in dem Rest des Wassers auflöst. Diese Auflösung ist gelb, oder im verdünnten Zustande farblos. Sie hat den Geruch des Anhydrids und wirkt bleichend. Durch den Einfluſs des Lichts oder der Wärme wird sie gleichfalls zersetzt.

Durch die Wirkung des Chlors auf Kalk entsteht ein wegen seiner Bleichkraft sehr wichtiges Präparat, der Chlorkalk, dessen Wirksamkeit auf seinem Gehalt an unterchlorigsaurem Kalk beruht (s. Kalksalze).

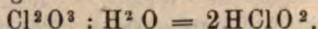
Chlorige Säure.



$$HClO^2 = 68{,}5.$$

Erwärmt man ein Gemisch von chlorsaurem Kali und Salpetersäure mit arseniger Säure (oder Rohrzucker) sehr vorsichtig im Wasserbade bis 60°, so entwickelt sich ein grüngelbes Gas, das Anhydrid der chlorigen Säure, Cl^2O^3. Es hat einen chlorähnlichen Geruch, ist nicht condensirbar, und zersetzt sich schon bei etwa 60° mit Detonation in Chlor und Sauerstoff.

Bei Berührung mit Wasser entsteht chlorige Säure.



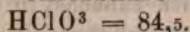
$$Cl^2O^3 : H^2O = 2HClO^2.$$

Die Auflösung der chlorigen Säure ist gelb, wird durch Licht oder Wärme zersetzt und wirkt stark oxydirend und bleichend.

Wird chlorsaures Kali in kalt gehaltene Schwefelsäure eingetragen, und das Gemisch bei Lampenlicht und mit Vermeidung organischer Körper (Kork) im Wasserbade erwärmt, so entwickelt sich ein dem Chlorigsäure-Anhydrid sehr ähnliches, aber durch starke Abkühlung zu einer Flüssigkeit condensirbares Gas. Beide sind ClO^2, und heifsen Chlordioxyd, auch wohl Anhydrid der Unterchlorsäure, allein eine solche Säure existirt nicht, da die Verbindung mit Wasser in Chlorsäure und chlorige Säure zerfällt.

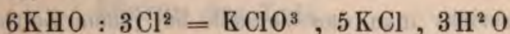
Diese Verbindung zersetzt sich am Licht und beim Erwärmen mit einer Feuererscheinung und so starker Detonation, dafs ihre Darstellung die gröfsten Vorsichtsmafsregeln erfordert.

Chlorsäure.



$HClO^3 = 84{,}5.$

Die Bildung der Chlorsäure ist ein wichtiger Procefs. Sie erfolgt gleich der der unterchlorigen Säure durch Einwirkung von Chlor auf gewisse Basen, wenn die Temperatur etwas gesteigert und das Chlor bis zur Sättigung hinzugeleitet wird. Zu jenen Basen gehören die dem Kali, Natron, Silberoxyd, Baryt, Kalk entsprechenden Hydroxyde. Leitet man z. B. Chlor in eine Auflösung von Kaliumhydroxyd (Aetzkali), so ist



$$6KHO : 3Cl^2 = \underset{\text{Chlorsaures Kali}}{KClO^3}, \underset{\text{Chlorkalium.}}{5KCl}, 3H^2O$$

Auch eine Auflösung von kohlensaurem Kali ist anwendbar; in diesem Fall entweicht Kohlensäureanhydrid.

Aus dem chlorsauren Kali (seine Trennung vom Chlorkalium s. Kalisalze, chlorsaures Kali) bereitet man chlorsauren Baryt, und fällt die Auflösung desselben durch Schwefelsäure; während schwefelsaurer Baryt sich abscheidet, bleibt die Chlorsäure im Wasser aufgelöst. Durch Verdunsten im Vacuo über Schwefelsäure entfernt man das Wasser.

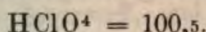
Die Chlorsäure ist eine stark saure farblose Flüssigkeit, die jedoch sehr leicht (durch Staub, Papier u. s. w.) gelb wird und sich zersetzt, überhaupt sehr kräftig oxydirend

wirkt, gewisse organische Körper entzündet, und sich beim Erhitzen in Chlor, Sauerstoff und Ueberchlorsäure zersetzt.

Das Anhydrid, welches Cl^2O^5 sein würde, ist nicht bekannt.

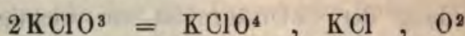
Die chlorsauren Salze, deren wichtigstes das chlorsaure Kali ist, zeichnen sich dadurch aus, dafs sie, mit brennbaren Körpern (Schwefel, Phosphor, Kohle u. s. w.) gerieben, geschlagen oder erhitzt, heftig detoniren (s. chlorsaures Kali).

Ueberchlorsäure.



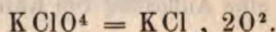
$HClO^4 = 100{,}5.$

Chlorsaures Kali giebt beim Erhitzen Sauerstoffgas (S. 42). Dabei verwandelt es sich zunächst in ein Gemenge von überchlorsaurem Kali und Chlorkalium.



$$2KClO^3 = \underset{\text{Ueberchlorsaures Kali.}}{KClO^4}, KCl, O^2$$

Sobald $\frac{1}{3}$ des Sauerstoffs entwickelt ist, ist eine stärkere Hitze erforderlich, um die Gasentwickelung wieder in Gang und zu Ende zu bringen:



$$KClO^4 = KCl, 2O^2.$$

Unterbricht man den Versuch bei jenem Zeitpunkt und behandelt das Salzgemisch mit kaltem Wasser, so löst sich das Chlorkalium auf, und das schwer lösliche überchlorsaure Kali bleibt zurück. Durch Destillation desselben mit Schwefelsäure erhält man die Ueberchlorsäure.

Farblose Flüssigkeit, deren V. G. = 1,78, sehr ätzend, entzündet brennbare organische Körper (Papier, Alkohol), wird beim Aufbewahren gelb und zersetzt sich von selbst und beim Erwärmen mit Explosion, wobei Chlor und Sauerstoff frei werden.

An der Luft verbreitet sie weifse Nebel, erhitzt sich mit Wasser, und bildet mit demselben ein festes krystallisirtes aber zerfliefsliches Hydrat, $HClO^4 + 2aq$, welches bei 50° schmilzt und organische Körper verbrennt. Selbst dieses

drat erhitzt sich mit Wasser, bildet also eine noch wasreichere Verbindung.

Das Anhydrid der Ueberchlorsäure würde Cl^2O^7 sein, aber unbekannt.

Die Säuren des Chlors sind lockere Verbindungen; sie setzen sich leicht, oft mit grofser Heftigkeit. Alle ihre ze geben beim Erhitzen Sauerstoff und ein Chlorid; sie oniren mit brennbaren Körpern beim Reiben, Schlagen r Erhitzen. Die Säuren und ihre Salze zersetzen sich mit lorwasserstoffsäure, wobei (oft neben anderen Produkten) lor frei wird.

Säuren des Broms.

Unterbromige Säure, Bromsäure, $HBrO^3$ und berbromsäure sind die Glieder der Reihe, und nach dung und Eigenschaften den Säuren des Chlors höchst nlich.

Beim Auflösen von Brom in Kaliumhydroxyd (Kalilauge) t der Vorgang wie beim Chlor:



$$6KHO : 3Br^2 = \underset{\text{Bromsaures Kali}}{KBrO^3}, \underset{\text{Bromkalium}}{5KBr}, 3H^2O$$

Säuren des Jods.

Es existirt wenigstens eine niedere Sauerstoffverbindung, st aber noch nicht genau untersucht.

Jodsäure, HJO^3, entsteht ähnlich der Chlor- und Bromsäure, durch Auflösen von Jod in wässerigem Kaliumhydroxyd:

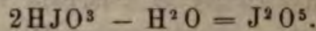


$$6HKO : 3J^2 = \underset{\text{Jodsaures Kali}}{KJO^3}, \underset{\text{Jodkalium}}{5KJ}, 3H^2O$$

Das schwerlösliche jodsaure Kali läfst sich durch Wasser vom leichtlöslichen Jodkalium trennen. Fällt man eine Auflösung des ersteren mit einem Barytsalz, so schlägt sich jodsaurer Baryt nieder, und digerirt man diesen mit Schwefelsäure und Wasser, so scheidet sich schwefelsaurer Baryt

ab und die Jodsäure bleibt im Wasser aufgelöst. Direkt ent steht sie beim Erhitzen von Jod mit Salpetersäure.

Beim Verdampfen ihrer Lösungen bildet sie farblose Kry stalle. Sie ist leicht löslich, stark sauer, giebt über 100 Wasser und verwandelt sich in Jodsäureanhydrid, J^2O

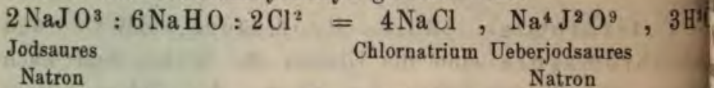


$$2HJO^3 - H^2O = J^2O^5.$$

Letzteres ist fest, weiſs, und zersetzt sich in höhere Temperatur in Jod und Sauerstoff.

Jodsäure und ihre Salze werden durch Chlorwasserstoff säure zersetzt: das freigewordene Jod läſst sich durch Stärke kleister nachweisen (S. 38).

Ueberjodsäure, HJO^4 oder vielleicht H^5JO^6. Bilde sich, wenn Chlor in eine heiſse Auflösung von jodsaurem Natron und Natriumhydroxyd geleitet wird.



$$2NaJO^3 : 6NaHO : 2Cl^2 = 4NaCl , Na^4J^2O^9 , 3H^2O$$

Jodsaures Natron — Chlornatrium — Ueberjodsaures Natron

Das überjodsaure Natron schlägt sich als ein weiſses kry stallinisches Salz nieder. Mit seiner Hülfe stellt man über jodsaures Silber dar, welches durch Wasser in freie Ueber jodsäure und ein basisches Salz zerfällt.

Aus der stark eingedampften Auflösung krystallisirt die Säure, welche beim Erhitzen Wasser, Sauerstoff und Jodsäure anhydrid liefert.

Schwefel.

Atom = S = 32 (Gas-V. G.).

Mol. = S^2 = 64.

Der Schwefel findet sich im freien Zustande in jünge ren geschichteten Gesteinen (Sicilien u. s. w.), als Absa heiſser schwefelwasserstoffhaltiger Dämpfe in alten vulka nischen Krateren (Solfataren) und heiſser Quellwässer (z. Aachen). Ferner in chemischer Verbindung mit Metalle (Eisen, Kupfer, Blei, Zink, Silber), und in Form schwefe saurer Salze (Gips ist wasserhaltiger, Anhydrit wasserfrei schwefelsaurer Kalk).

Der natürliche Schwefel wird durch Ausschmelzen und Destilliren gereinigt.

Gelb, spröde, Nichtleiter der Elektricität, schmilzt bei 111° zu einer gelben Flüssigkeit, löst sich in Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel, Chloroform, flüssigen Kohlenwasserstoffen u. s. w. auf. Aus einer solchen Auflösung krystallisirt er in durchsichtigen Rhombenoktaedern (zweigliedrigen Krystallen), deren V. G. = $2{,}07$ ist. Der natürliche Schwefel hat dieselbe Form. Auch wenn geschmolzener Schwefel erstarrt, krystallisirt er, allein er bildet dann durchsichtige rhombische Prismen des zwei- und eingliedrigen Systems, deren V. G. = $1{,}96$ ist, welche indessen nur kurze Zeit sich unverändert erhalten, bald trübe werden und dann aus einem Aggregat von Rhombenoktaedern bestehen.

Der Schwefel ist also dimorph, d. h. er hat zwei ganz verschiedene Krystallformen, mit denen auch Unterschiede in anderen Eigenschaften (z. B. Dichte) verknüpft sind.*)

Geschmolzener Schwefel ist zwischen 150° und 250° dickflüssig; in diesem Zustande rasch abgekühlt, ist er braun, bleibt lange weich, hat ein V. G. = $1{,}93$ und ist in den zuvor genannten Lösungsmitteln unlöslich. Es ist amorpher Schwefel, der aber unter verschiedenen Umständen wieder in den gewöhnlichen Zustand zurückkehrt.

Bei 450° siedet der flüssige Schwefel und verwandelt sich in ein dunkelrothgelbes Gas. Das V. G. desselben ist = 32 (also 1 Vol. Schwefelgas zweimal so schwer als 1 Vol. Sauerstoffgas), oder, bezogen auf Luft, = $2{,}2$. Diese normale Dichte erlangt der Schwefeldampf jedoch erst bei 800°; bei weniger hoher Temperatur ist er dichter, und beim Siedepunkt des Schwefels = 96 (6mal schwerer als Sauerstoffgas), oder, auf Luft bezogen, = $6{,}6$.

Läfst man Schwefel in Destillationsgefäfsen sieden, und den Dampf in Räume treten, deren Temperatur niedriger als der Schmelzpunkt des Schwefels ist, so geht er unmittelbar in den festen Zustand über. Er erscheint dann als ein feines gelbes Pulver (Schwefelblumen), welches aus krystallinischem und amorphem Schwefel besteht.

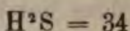
---

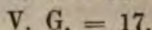
*) Einleitung S. 4.

Der Schwefel verbrennt an der Luft mit blauer Flamm wobei er mit dem Sauerstoff das durch seinen Geruch ausge zeichnete Anhydrid der schwefligen Säure bildet.

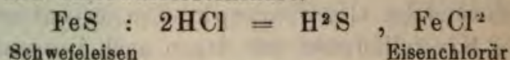
Anwendung hauptsächlich zur Fabrikation des Schi pulvers und der Schwefelsäure.

Schwefelwasserstoff.

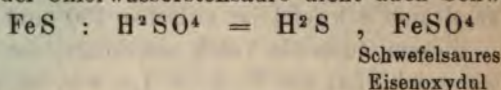

$H^2S = 34$


V. G. = 17.

Darstellung durch Behandlung von Schwefeleisen mi Wasser und Chlorwasserstoffsäure.


$FeS : 2HCl = H^2S , FeCl^2$
Schwefeleisen — Eisenchlorür

Statt der Chlorwasserstoffsäure dient auch Schwefelsäur


$FeS : H^2SO^4 = H^2S , FeSO^4$
Schwefelsaures Eisenoxydul

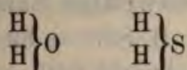
Farbloses Gas von intensivem Geruch (nach faulende Eiern, weil es unter ihren Fäulnifsprodukten auftritt), und giftiger Wirkung auf den Organismus. Läfst sich durch eine sehr starken Druck zu einer Flüssigkeit verdichten, welch bei hohen Kältegraden erstarrt. Durch einen brennende Körper entzündet, verbrennt es mit blauer Flamme zu schwefli ger Säure und Wasser. 1 Vol. Schwefelwasserstoffgas er fordert $1\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas zur Verbrennung; ein solche Gasgemenge, durch einen brennenden Körper oder den elek trischen Funken entzündbar, ist ein ebenso heftig detoniren des Knallgas, wie das aus Wasserstoff- und Sauerstoffgas.

Erhitzt man Zinn oder Blei in Schwefelwasserstoffga so wird es zersetzt; es bildet sich Schwefelzinn oder Schw felblei, und das zurückbleibende Wasserstoffgas nimmt de selben Raum wie das angewandte Vol. Schwefelwasserstoffg ein. Nun wiegt 1 Vol. des letzteren 17
und enthält 1 Vol. Wasserstoffgas = 1
welches mithin verbunden war mit $\frac{1}{2}$ Vol.
Schwefelgas = 16.

Oder 1 Vol. Schwefelgas und 2 Vol. Wasserstoffgas ver-
len sich zu 2 Vol. Schwefelwasserstoffgas.

Wasser löst sein 2—3faches Vol. vom Gase auf (wes- man es als Gas über warmem Wasser sammelt). Die lösung, Schwefelwasserstoffwasser, hat den Geruch des es, reagirt sauer und zersetzt sich an der Luft, indem wefel abgeschieden wird. Sie dient zur Fällung von Me- en bei analytischen Untersuchungen. Quellwässer, welche wefelwasserstoff enthalten, heifsen Schwefelquellen (Aachen, len, Aix u. s. w.). Schwefelwasserstoff strömt in manchen kanischen Gegenden mit heifsen Wasserdämpfen aus der fe, bildet sich aber auch bei der Fäulnifs organischer ffe, wenn dieselben Schwefel enthalten oder mit Kohlen- re, Wasser und schwefelsauren Salzen in Berührung kom- n. Immer verräth es sich durch seinen Geruch und durch schwarze und braune Farbe, welche Silber, Bleiweifs s. w. bei Berührung mit ihm annehmen.

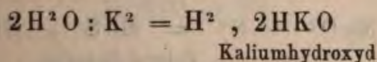
Schwefelwasserstoff und Wasser sind analoge Verbin- ngen.



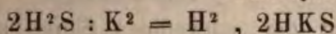
$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$$

1 Vol. enthält in Gasform 1 Vol. Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ Vol. auerstoff- oder Schwefelgas. Das Schwefelatom hat gleich em Sauerstoffatom die Fähigkeit, sich mit zwei Wasserstoff- tomen zu verbinden, der Schwefel ist mithin, gleich dem Sauerstoff, ein zweiwerthiges Element.

Obgleich das Wasser neutral, Schwefelwasserstoff bei Ge- genwart von jenem schwach sauer reagirt, so ist ihr Verhal- ten zu stark elektropositiven Elementen doch analog. Wenn man Kalium auf Wasser wirft, oder es in Schwefelwasserstoff- gas erhitzt, so wird unter Feuererscheinung Wasserstoffgas frei.



$$2H^2O : K^2 = H^2\ ,\ \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2HKO}$$



$$2H^2S : K^2 = H^2\ ,\ \underset{\text{Kaliumhydrosulfür}}{2HKS}$$

Die beiden Körper HKO und HKS, welche nach Art

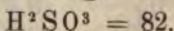
des Wassers gebildet sind, sind stark ätzend, alkalisc
sind Basen; jenes ist eine Oxybasis, dieses eine Sulfoba

Säuren des Schwefels.

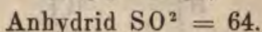
Obgleich der Schwefel ein brennbarer Körper ist,
dem Sauerstoff oder Chlor gegenüber ein elektropositives
ment darstellt, spielt er gegen Wasserstoff und andere
tropositive Elemente (Metalle) die Rolle eines elektronegat
Körpers.

Beim Verbrennen des Schwefels in Luft oder Sauer
entsteht das Anhydrid der schwefligen Säure, SO^2, ein z
werthiges Radikal, welches durch direkte Aufnahme von Sa
stoff in SO^3, das Anhydrid der Schwefelsäure, übergeht,
gleichzeitiger Gegenwart von Wasser aber letztere se
H^2SO^4, bildet. Auch bei der Oxydation von Schwefelwa
stoff entsteht diese wichtige Säure unter gewissen Umstän

Schweflige Säure.

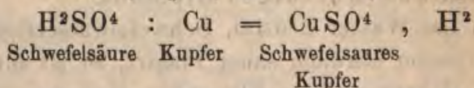


$H^2SO^3 = 82.$



Anhydrid $SO^2 = 64.$

Das Anhydrid entsteht direkt durch Verbrennung des Sc
fels in Luft oder Sauerstoff, durch Erhitzen von Schw
metallen bei Luftzutritt. Ferner beim Erhitzen von Schw
säure mit Metallen (Kupfer, Quecksilber, Silber).



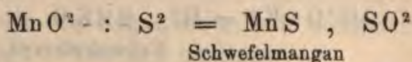
$H^2SO^4 : Cu = CuSO^4 , H^2$

Schwefelsäure Kupfer Schwefelsaures Kupfer



$H^2SO^4 : H^2 = 2H^2O ; SO^2$

Oder beim Erhitzen von Mangansuperoxyd (Brauns
mit Schwefel.



$MnO^2 : S^2 = MnS , SO^2$

Schwefelmangan

Das Anhydrid der schwefligen Säure ist ein farb

---

*) Einleitung S. 26.

von bekanntem eigenthümlichem stechendem Geruch, ł. = 32, oder, auf Luft bezogen, = 2,2, hat also dieselbe hte, wie Schwefelgas in hohen Temperaturen; 1 Vol. bei- ist doppelt so schwer als ein gleiches Vol. Sauerstoffgas.

	1 Vol.	Schwefelgas	= 32
	2 „	Sauerstoffgas	= 32
=	2 „	Schwefligsäuregas	= 64

1 Vol. des Gases enthält 1 Vol. Sauerstoffgas und ½ Vol. hwefelgas, verdichtet zu 1 Vol.

Brennende Körper erlöschen in ihm. In der Glühhitze es unzersetzbar.

Durch Abkühlung auf — 15 bis 20° oder durch Com- ssion auf ein Drittel seines Volums wird das Gas flüssig; st man diese schon bei — 10° siedende Flüssigkeit, deren G. = 1,4 ist, verdunsten, so erzeugt sie hohe Kältegrade d wird dabei selbst zum Theil fest.

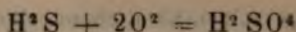
Das Gas des Schwefligsäureanhydrids löst sich in Wasser f, wobei die Bildung der Säure H^2SO^3 anzunehmen ist; Vol. Wasser absorbirt bei 0° 80 Vol., bei 15° nur 47 Vol. as. Aus einer solchen Lösung scheidet sich bei 0° eine kry- allisirte Verbindung ab, welche bei 3°,4 schmilzt. Die wäs- rige Lösung der schwefligen Säure reagirt sauer, zieht an r Luft Sauerstoff an, wodurch sich Schwefelsäure bildet, nd zerfällt in verschlossenen Gefäfsen bei 200° in Schwefel nd Schwefelsäure.

Schweflige Säure bleicht gewisse rothe und gelbe orga- ische Farbstoffe; die ursprüngliche Farbe kehrt aber durch ine stärkere Säure oder mit der Zeit von selbst wieder. Wollen- und Seidenstoffe, Strohwaaren und Korbgeflechte werden durch schweflige Säure gebleicht (geschwefelt).

Schwefelsäure.

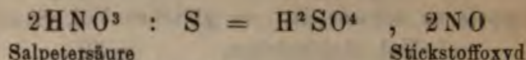
$H^2SO^4 = 98.$

Findet sich in geringer Menge in vulkanischen Gegenden, wo heifse Wasserdämpfe und Schwefelwasserstoff sich ent- wickeln und ein Theil des letzteren durch den Sauerstoff der Luft direkt oxydirt wird.



$$H^2S + 2O^2 = H^2SO^4$$

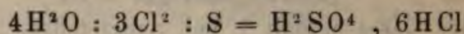
Sie bildet sich beim Erhitzen von Schwefel mit Salpet säure.



$$2HNO^3 : S = H^2SO^4 , 2NO$$

Salpetersäure — Stickstoffoxyd

Ferner bei der Einwirkung von Chlor und Wasser : Schwefel.



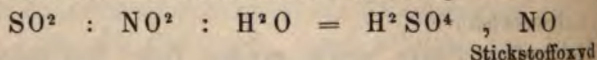
$$4H^2O : 3Cl^2 : S = H^2SO^4 , 6HCl$$

Vor allem aber wichtig ist ihre Bildung aus gasförmi schwefliger Säure, Wasser und Salpetersäure. Hierbei si mehrere Processe zu unterscheiden:

1. $SO^2 : 2HNO^3 = H^2SO^4 , 2NO^2$
   Stickstoffdioxyd
2. $3NO^2 : H^2O = 2HNO^3 , NO$
   Stickstoffoxyd.
3. $2NO : O^2 = 2NO^2$

Die Salpetersäure wird zunächst in Stickstoffdiox verwandelt; dieses zersetzt sich mit dem Wasser in Salpete säure, welche von neuem auf schweflige Säure wirkt, und Stickstoffoxyd, welches durch den Sauerstoff der Luft wied zu Stickstoffdioxyd wird, das alsdann durch Wasser wied zersetzt wird.

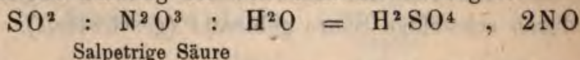
Aber ein Theil des Stickstoffdioxyds wirkt auch un Mithülfe des Wassers direkt auf die schweflige Säure.



$$SO^2 : NO^2 : H^2O = H^2SO^4 , NO$$

Stickstoffoxyd

Da Stickstoffdioxyd bei Gegenwart von wenig Was Salpetersäure und salpetrige Säure bildet, so muſs auch di letztere zur Bildung der Schwefelsäure beitragen.



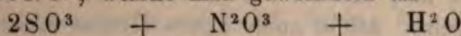
$$SO^2 : N^2O^3 : H^2O = H^2SO^4 , 2NO$$

Salpetrige Säure

Dieser Proceſs wird in groſsem Maaſstabe (in che schen Fabriken) ausgeführt. Die schweflige Säure stellt m durch Verbrennen von Schwefel oder durch Glühen natür cher Schwefelmetalle (Eisenkies = Schwefeleisen, Kupferk = Schwefelkupfereisen, Zinkblende = Schwefelzink), o der bei Hüttenprocessen entstandenen Schwefelmetalle (Stei bei Luftzutritt in besonderen Oefen dar. Das Gas der schw fligen Säure strömt durch eine Anzahl groſser aus Bleiplat

construirter Räume (Bleikammern), in welche man gleichzeitig Wasserdämpfe und Salpetersäure leitet.*)

Bei diesem Procefs entsteht aufserdem, wenn Salpetersäure oder Stickstoffdioxyd überwiegen und es an Wasser fehlt, ein fester krystallisirter Körper, Bleikammerkrystalle genannt, $HSNO^5$, welche man gewöhnlich als



$$2SO^3 + N^2O^3 + H^2O$$

Anhydrid der Schwefelsäure — der salpetrigen Säure

betrachtet. Da sie sich beim Auflösen in Wasser in Schwefelsäure, Salpetersäure, salpetrige Säure und Stickstoffoxydgas zersetzen, da überhaupt die in den Bleikammern sich bildende Schwefelsäure oft etwas Salpetersäure enthält, so mufs erstere durch erneuerte Berührung mit schwefliger Säure davon befreit (denitrificirt) werden.

In den Bleikammern sammelt sich eine Auflösung von Schwefelsäure in Wasser (verdünnte Schwefelsäure, Kammersäure), deren V. G. = 1,5 ist. Durch Erhitzen in Bleipfannen, später in Glas- oder Platinretorten verdampft man das Wasser und erhält so zuletzt die Schwefelsäure (concentrirte oder englische Schwefelsäure).

Schwefelsäure ist eine farblose Flüssigkeit von Oelconsistenz, deren V. G. = 1,84 (bei 12°) ist; sie verwandelt sich (wenn sie weder Anhydrid noch Wasser enthält) bei 0° in eine feste krystallinische Masse, welche erst bei 10°,5 wieder schmilzt, aber noch weit unter ihrem Erstarrungspunkt flüssig bleiben kann. Sie siedet bei 338° und bildet dann dicke weifse Dämpfe. Sie ist eine der stärksten Säuren, zersetzt eine grofse Zahl von Verbindungen, und wirkt im höchsten Grade ätzend und zerstörend auf alle Theile des Organismus.

Sie zieht aus der Luft Wasser an. Vermischt man sie mit Wasser, so erhitzt sich das Ganze, weshalb das Mischen mit Vorsicht geschehen mufs. (Man läfst die Säure als dünnen Strahl in das Wasser fliefsen, welches dabei durch Umrühren in fortdauernder kreisförmiger Bewegung

*) Statt der letzteren leitet man auch ein Gemenge von gasförmiger Salpetersäure und Stickstoffdioxyd ein, welches durch Erhitzen von salpetersaurem Natron mit Schwefelsäure entwickelt wird.

erhalten wird.) Die Wärmeentwicklung und die gleich Volumverminderung ist eine Folge der chemischen Verbi der Säure mit Wasser zu Hydraten. Das Gemisch von 1(Schwefelsäure und 18⅔ Th. Wasser ist ein solches H bestehend aus je 1 Mol. beider, $H^2SO^4 + aq.$,*) welch V. G. = 1,78 hat, und bei 7°,5 in den festen krystallisirte stand übergeht. Allein auch dieses Hydrat mischt sich unter Wärmeentwicklung mit Wasser, und wenn man ebensoviel hinzufügt, so ist die Volumverminderung am ten, so dafs offenbar ein zweites Hydrat, $H^2SO^4 + 2\,aq$, ex

Verdünnte Schwefelsäure hat ein um so geringeres je mehr Wasser sie enthält. Beim Erhitzen steigt ihr S punkt, während Wasserdämpfe entweichen, allmälig bis er 338° erreicht, wobei die Säure als solche sich flüchtigt.

Beim Erhitzen von Schwefelsäure mit Schwefel, K gewissen Metallen entwickelt sich das Anhydrid der sch gen Säure (s. diese).

Die käufliche Schwefelsäure enthält ein wenig sch saures Blei aufgelöst, welches sich beim Verdünnen mit ser niederschlägt. Für manche Zwecke reinigt man sie Destillation.

Durch Verwittern oder Rösten von Eisenkies (Sch kies) und Auslaugen stellt man Eisenvitriol (schwefels Eisenoxydul) dar. Diesen erhitzt man, wobei er wass und zu basisch schwefelsaurem Eisenoxyd wird, welches in thönernen Retorten destillirt, deren Vorlagen ein Wasser oder Schwefelsäure enthalten.

Das Produkt heifst rauchende Schwefelsäure (N häuser Vitriolöl).**) Es ist eine bräunliche ölige Flüssi deren V. G. = 1,85–1,9, welche an der Luft schwach ra und im übrigen die Eigenschaften der gewöhnlichen Sch säure besitzt. Bei 0° setzen sich aus ihr Krystalle ab, w $= H^2S^2O^7$ sind. Man kann sie als $H^2SO^4 + SO^3 =$ Sc felsäure + Schwefelsäure-Anhydrid betrachten.

---

*) aq statt H^2O, um auszudrücken, dafs es als solches, als H oder Krystallwasser vorhanden sei.

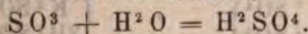
**) Gewöhnlich heifst die Schwefelsäure überhaupt Vitriolöl.

Beim Erwärmen zerfällt die Verbindung in Schwefelsäure und in das Anhydrid derselben.

Die rauchende Schwefelsäure, deren Stärke je nach der Art der Darstellung verschieden ist, raucht an der Luft, weil sich aus ihr stets etwas von dem sehr flüchtigen Anhydrid in Dampfform entwickelt.

Schwefelsäure-Anhydrid. $SO^3 = 80$. Ein Gemenge von Schwefligsäure-Anhydrid und Sauerstoffgas, über schwach glühendes schwammiges Platin geleitet, liefert die Verbindung beider, $SO^2 + O = SO^3$, oder die bisher so genannte wasserfreie Schwefelsäure. Oder man erwärmt rauchende Schwefelsäure (oder die aus derselben erhaltene krystallisirte Verbindung) gelinde in einer Retorte, deren Vorlage stark abgekühlt ist. Das Anhydrid destillirt über und erstarrt zu einer weißen biegsamen krystallinischen Masse, während in der Retorte Schwefelsäure zurückbleibt.

Es verbreitet an der Luft dicke weiße Nebel, weil es schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist, und sein farbloser und unsichtbarer Dampf sich mit dem Wasser der Luft zu Schwefelsäure verbindet, die sich, da sie bei dieser Temperatur nicht flüchtig ist, zu flüssiger Säure verdichtet. Es schmilzt bei 16—20° und zerfließt schnell an der Luft. Das Wasser zersetzt es unter starker Erhitzung, Zischen oder Detonation, wobei Schwefelsäure entsteht.



$$SO^3 + H^2O = H^2SO^4.$$

In starker Glühhitze zersetzt es sich in Schwefligsäure-Anhydrid und Sauerstoffgas. Sein V. G. in Gasform ist = 40.

Beim Erhitzen des Anhydrids mit Schwefel in verschlossenen Röhren entsteht flüssiges Schwefligsäure-Anhydrid.

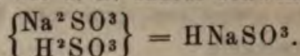
Die Schwefelsäure findet ausgedehnte Verwendung in der Technik (Sodafabrikation etc.),* der Pharmacie u. s. w.

Allgemeine Betrachtungen über die Säuren des Schwefels.

Die schweflige Säure und die Schwefelsäure gehören zu den wichtigsten chemischen Verbindungen.

Die schweflige Säure, H^2SO^3, ist für sich nicht bekannt, wohl aber kennt man viele schwefligsaure Salze,

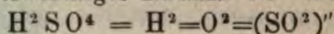
$\overset{\prime}{R}{}^2SO^3$ und $\overset{\prime\prime}{R}SO^3$. Sie selbst scheint beim Freiwerde fort in das Anhydrid SO^2 und Wasser zu zerfallen. S eine dihydrische Säure, welche aufser jenen normalen saure Salze bildet, wie z. B. saures schwefligsaures Natr



$$\left\{\begin{matrix} Na^2SO^3 \\ H^2SO^3 \end{matrix}\right\} = HNaSO^3.$$

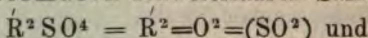
Die schwefligsauren Salze entwickeln auf Zusatz stärkeren Säure das durch seinen Geruch kenntliche Anh SO^2, und wirken, gleich diesem, reducirend, daher sie (wenigstens die löslichen) an der Luft allmälig in schw saure Salze verwandeln.

Die Schwefelsäure ist gleichfalls eine dihydr Säure, deren zweiwerthiges Radikal SO^2 ist:

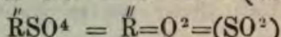


$$H^2SO^4 = H^2{=}O^2{=}(SO^2)''$$

Die normalen schwefelsauren Salze sind demnach



$$\overset{\prime}{R}{}^2SO^4 = \overset{\prime}{R}{}^2{=}O^2{=}(SO^2) \text{ und}$$

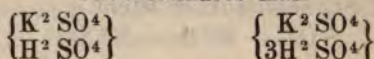


$$\overset{\prime\prime}{R}SO^4 = \overset{\prime\prime}{R}{=}O^2{=}(SO^2)$$

z. B. das Kalisalz K^2SO^4 und das Barytsalz $BaSO^4$.

Saure schwefelsaure Salze entstehen durch Verbin der normalen mit der Säure in manchfachen Verhältni So kennt man z. B.

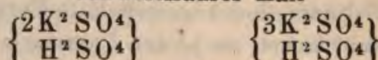
zweifach — vierfach
schwefelsaures Kali



$$\left\{\begin{matrix} K^2SO^4 \\ H^2SO^4 \end{matrix}\right\} \qquad \left\{\begin{matrix} K^2SO^4 \\ 3H^2SO^4 \end{matrix}\right\}$$

Durch Umkrystallisiren verlieren sie einen Theil Säure gehen in

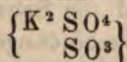
anderthalb — vierdrittel
schwefelsaures Kali



$$\left\{\begin{matrix} 2K^2SO^4 \\ H^2SO^4 \end{matrix}\right\} \qquad \left\{\begin{matrix} 3K^2SO^4 \\ H^2SO^4 \end{matrix}\right\}$$

über, welche bei wiederholter Operation endlich das nor Salz geben.

Wird das zweifachsaure Salz mäfsig stark erhitzt, so setzt es sich in Wasser und



$$\left\{\begin{matrix} K^2SO^4 \\ SO^3 \end{matrix}\right\}$$

welches beim Glühen in das normale Salz und in Schw säureanhydrid zerfällt.

Basisch schwefelsaure Salze bestehen aus dem normalen Salz und der Basis oder dem Anhydrid derselben, z. B.


Halb schwefelsaures Kadmium $= \begin{Bmatrix} CdSO^4 \\ H^2CdO^2 \end{Bmatrix}$


Drittel schwefels. Quecksilberoxyd $= \begin{Bmatrix} HgSO^4 \\ 2HgO \end{Bmatrix}$


Viertel schwefelsaures Kupfer $= \begin{Bmatrix} CuSO^4 \\ 3H^2CuO^2 \end{Bmatrix}$

Die schwefelsauren Salze sind in Wasser löslich, nur die von Baryt, Strontian, Blei und Quecksilberoxydul sind unlöslich, das Kalksalz (wasserhaltig = Gips) ist schwerlöslich. Daher entsteht in ihren Lösungen durch ein Barytsalz ein (in Säuren unlöslicher) Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

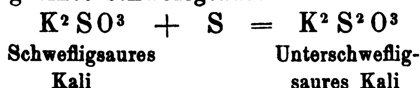
Reihe der Polythionsäuren.

Wasserstoff, Schwefel und Sauerstoff bilden noch eine Zahl von Säuren, deren Mol. jedoch 2, 3, 4 oder 5 At. Schwefel enthält, weshalb sie Polythionsäuren heifsen. Alle enthalten 2 At. Wasserstoff, die durch Metalle ersetzbar sind; sie sind also dihydrisch. Sie sind viel leichter zersetzbar als die schweflige und Schwefelsäure (Monothionsäuren), einige sogar in dem Grade, dafs sie kaum darstellbar sind.

Unterchweflige Säure.

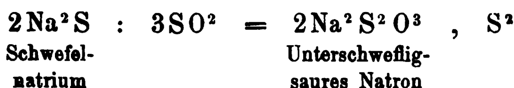
(Dithionige Säure.)

Ihre Salze bilden sich beim Kochen von Schwefel mit der Auflösung eines schwefligsauren Salzes.


$K^2SO^3 + S = K^2S^2O^3$

Schwefligsaures Kali — Unterschwefligsaures Kali

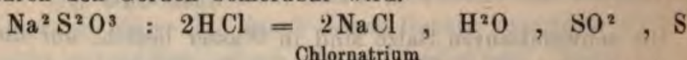
Ferner durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Auflösung von einem Schwefelmetall, wobei sich Schwefel abscheidet.


$2Na^2S : 3SO^2 = 2Na^2S^2O^3 , S^2$

Schwefelnatrium — Unterschwefligsaures Natron

Wichtig ist ferner ihre Bildung bei der Oxydation von Schwefelalkalien und der Einwirkung von Schwefel auf Alkalien oder deren Carbonate (s. Schwefelkalium).

Setzt man zur Auflösung eines ihrer Salze eine Säure, so wird die unterschweflige Säure zwar frei, zersetzt sich aber schnell, indem Schwefel sich abscheidet und schweflige Säure durch den Geruch bemerkbar wird.



$$Na^2S^2O^3 \; : \; 2HCl \; = \; 2NaCl \; , \; H^2O \; , \; SO^2 \; , \; S$$

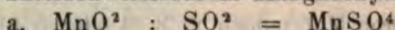
Chlornatrium

Die unterschweflige Säure ist demnach = $H^2S^2O^3$.

Unterschwefelsäure.

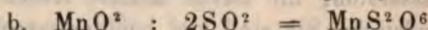
(Dithionsäure.)

Leitet man schweflige Säure durch in Wasser fein zertheiltes Mangansuperoxyd, so erhält man in Folge zweier gleichzeitigen Reaktionen eine Auflösung von schwefelsaurem und von unterschwefelsaurem Manganoxydul.



a. $MnO^2 \; : \; SO^2 \; = \; MnSO^4$

Schwefelsaures Manganoxydul



b. $MnO^2 \; : \; 2SO^2 \; = \; MnS^2O^6$

Unterschwefelsaures Manganoxydul

Je niedriger die Temperatur, um so mehr bildet sich von letzterem. Durch Zusatz von Baryumhydroxyd entsteht eine Auflösung von unterschwefelsaurem Baryt, während schwefelsaurer Baryt und Manganhydroxydul sich abscheiden, und durch Zersetzung jener mittelst Schwefelsäure erhält man die freie Unterschwefelsäure, aufgelöst in Wasser, von welchem man sie durch Verdunsten in gelinder Wärme, zuletzt unter der Luftpumpe befreit.

Sie bildet eine stark saure Flüssigkeit, die beim Erhitzen sich in Schwefligsäureanhydrid und Schwefelsäure zersetzt. Ebenso geben ihre Salze, welche sämmtlich in Wasser löslich sind, beim Erhitzen an und für sich, oder beim Erhitzen ihrer Auflöung mit Chlorwasserstoffsäure schweflige Säure und Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze.

Die Unterschwefelsäure ist = $H^2S^2O^6$.

Trithionsäure.

Ihr Kalisalz bildet sich beim Erwärmen der Auflösung von saurem schwefligsaurem Kali mit Schwefel. Es ist = $K^2S^3O^6$, wonach die Säure = $H^2S^3O^6$ sein würde; sie läfst sich jedoch im freien Zustande nicht erhalten, da sie, durch eine stärkere Säure abgeschieden, in Schwefel, schweflige und Schwefelsäure zerfällt.

Tetrathionsäure.

Eine Auflösung von unterschwefligsaurem Natron löst Jod auf; hierbei entstehen Jodnatrium und tetrathionsaures Natron.



$$2Na^2S^2O^3 \ : \ J^2 \ = \ 2NaJ \ , \ Na^2S^4O^6$$

Jodnatrium   Tetrathionsaures Natron

Letzteres wird durch Zusatz von Alkohol niedergeschlagen. Stellt man in ähnlicher Art das Baryt- oder Bleisalz dar, so kann man daraus durch verdünnte Schwefelsäure die Tetrathionsäure, wenigstens in verdünntem Zustande, abscheiden. Eine solche Auflösung läfst sich etwas concentriren, zersetzt sich später jedoch in ähnlicher Art wie die vorige.

Aus der Zusammensetzung der Salze folgt, dafs die Säure = $H^2S^4O^6$ ist.

Pentathionsäure.

Entsteht bei der gemeinschaftlichen Einwirkung von schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff und Wasser. Auch ihre Auflösung läfst sich bis zu einem gewissen Grade concentriren, ehe sie sich in ähnlicher Art wie die vorige zersetzt. Sie ist = $H^2S^5O^6$.

Alle Polythionsäuren oder deren lösliche Salze, ausgenommen Unterschwefelsäure, geben mit Silbersalzen einen Niederschlag, der im ersten Augenblick weifs ist, sich aber schnell schwärzt; er besteht dann aus Schwefelsilber, welches bei den beiden letzten Säuren mit Schwefel gemengt ist; in der Flüssigkeit ist Schwefelsäure enthalten.

Die Constitution dieser Säuren ist noch problematisch.

Chlorschwefel.

Beide Elemente verbinden sich direkt in mehreren Verhältnissen zu flüssigen Körpern, welche der Ausgangspunkt für die Bildung einer Reihe von Verbindungen mit Sauerstoff (und Wasserstoff) sind, die zum Theil den angeführten Säuren des Schwefels entsprechen.

Selen. Tellur.

Se = 79. Te = 128.

Zwei seltene Elemente, welche in Verbindung mit Metallen in der Natur hie und da vorkommen.

Sie reihen sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften einerseits an den Schwefel, andererseits an das Antimon an; sie sind fest, schmelzbar und flüchtig, bilden gasförmige stark riechende Wasserstoffverbindungen von der Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffs (also H^2Se, H^2Te) und je zwei Säuren, welche der schwefligen und Schwefelsäure entsprechen. Beide sind zweiwerthig.

Stickstoff.

Atom = N = 14 (V. G.)

Mol. = N^2 = 28.

Vorkommen in der Luft, in Thier- und Pflanzenstoffen und deren fossilen Ueberresten (Steinkohlen), sowie in gewissen sekundären Mineralbildungen, an denen organische Stoffe Theil nehmen (Salpeter).

Man stellt das Stickgas am leichtesten aus der Luft dar, indem man sie ihres Sauerstoffs beraubt, z. B. dadurch, daſs man Phosphor in einem abgesperrten Luftvolum verbrennt, und das entstandene Phosphorsäure-Anhydrid durch Wasser entfernt, oder dadurch, daſs man sie über glühendes Kupfer leitet, welches sich mit ihrem Sauerstoff zu Kupferoxyd verbindet.

Farbloses permanentes Gas ohne hervorstechende Eigenschaften. Sein V. G. (= 14 gegen H) ist, auf Luft bezogen, = 0,97. 1 Liter = 1,2544 Grm., und 1 Grm. 707 C. C. (stets

i 0° und 760 Mm.). Unterhält weder das Verbrennen noch s Athmen.

Die atmosphärische Luft.

Sie ist keine Verbindung, sondern lediglich ein Gemenge m Stickgas und Sauerstoffgas; 100 Vol. bestehen aus 79 Vol. tickgas und 21 Vol. Sauerstoffgas (nahezu das Raumverhältfs von 4 : 1). Manchfache chemische Processe, an denen ie Thier- und Pflanzenwelt ebenso wie die Mineralmassen heil haben, führen ihr fortwährend Sauerstoff zu oder entehen ihr denselben, stehen aber der Art im Gleichgewicht, afs bei der enormen Gröfse der Luftmasse das Verhältnifs eider Gase sich nicht merklich ändert. Die Gleichförmigkeit es Gemenges hat ihren physikalischen Grund in der Expanivkraft der Gase.

1 Liter = 1000 C. C. Luft wiegt bei 0° und unter dem Druck einer Quecksilbersäule von 760 Mm. Höhe 1,293 Grm. Gemäfs dem früher angeführten Gewicht von

1 Liter	Wasserstoff	= 0,0896	Grm.	= 1
1 „	Sauerstoff	= 1,4336	„	= 16
1 „	Stickstoff	= 1,2544	„	= 14
ist das V. G. der Luft				= 14,43

1 Grm. Luft nimmt (unter den normalen Bedingungen) den Raum von 773,4 C. C. ein.

Hieraus berechnet sich, dafs 100 Gewichtstheile Luft 76,7 Stickstoff und 23,3 Sauerstoff (Verhältnifs nahezu $3\frac{1}{2}$: 1) enthalten.

Die Luft enthält stets kleine und wechselnde Mengen Wasserdampf und Kohlensäure, und noch geringere Mengen anderer Stoffe, wodurch jene Zahlen etwas Schwankendes erhalten.*)

Den besten Beweis, dafs die Luft lediglich ein Gemenge ist, liefert ihr Verhalten zum Wasser. Alles Wasser, welches mit Luft in Berührung steht, löst Luft auf. Da jedoch Stick-

*) Aus diesen Gründen, und weil die Luft als ein Gemenge doch nicht überall und zu jeder Zeit absolut gleich zusammengesetzt ist, erscheint es unpassend, sie zur Einheit der Gas-Volumgewichte zu wählen, wie dies früher geschah.

gas und Sauerstoffgas eine verschiedene Löslichkeit hab
so löst das Wasser sie in einem anderen Verhältnifs auf,
das ist, in welchem sie ursprünglich vorhanden waren. N
lösen 1000 C. C. = 1 Liter Wasser 40 C. C. Sauerstoffgas, a
nur 20 C. C. Stickgas auf, mithin wird die im Wasser a
gelöste Luft reicher an Sauerstoff sein.

100 Vol. der im Wasser aufgelösten Luft können 34 V
Sauerstoff enthalten, ein Umstand, der für das Leben
Wasserbewohner von Bedeutung ist.

Die wichtigsten Vorgänge, welche der Luft Sauerstoff e
ziehen, sind: das Athmen der Menschen und Thiere,
Fäulnifs- und Verbrennungsprocesse, und die Oxydation
in verwitterten Mineralmassen enthaltenen Eisen- und M
ganoxyduls. Der Ersatz erfolgt durch den Sauerstoff, welc
die grünen Theile der Pflanzen am Licht entwickeln.

Die Zusammensetzung der Luft erfährt man, wenn m
aus einem bestimmten Vol. den Sauerstoff durch irgend ei
passenden Körper fortnimmt, und das Vol. des zurückbl
benden Stickstoffs mifst. Versuche dieser Art heifsen eud
metrische, weil man früher glaubte, die schlechte Beschaff
heit der Luft in geschlossenen Räumen voller Menschen,
gefüllten Schulzimmern, Hospitälern, Gefängnissen u. s.
rühre von einem Mangel an Sauerstoff her, während es fe
steht, dafs der Gehalt an letzterem kaum je sich ändert, d
aber derartige Luft einer grofsen Menge Kohlensäure (u
Dämpfen organischer Körper) ihre schlechte Beschaffenh
verdankt.

Zu den besten Mitteln, den Sauerstoffgehalt der L
(oder eines Gasgemenges überhaupt) zu bestimmen, geh
der Phosphor, der sich mit dem Sauerstoff zu phosphori
Säure verbindet, welche man durch etwas Kaliumhydro
entfernt. Findet nach längerer Zeit keine Volumverminder
mehr statt, so stellt die Differenz der Volume den Sauerst
gehalt dar. Oder man fügt ein bestimmtes Vol. Wasserst
gas hinzu und läfst einen elektrischen Funken hindurchsc
gen. Indem sich Wasser bildet, vermindert sich das Vol
und, gemäfs der Zusammensetzung des Wassers, ist ein D
tel des verschwundenen Volums der im Gasgemenge ent
tene Sauerstoff. 100 Vol. Luft mit 50 Vol. Wasserstof

ischt, hinterlassen nach erfolgter Verbrennung 87 Vol.; Drittel der verschwundenen 63 Vol. = 21 Vol. ist der erstoff der Luft.

Genaue Versuche dieser Art erfordern sorgfältig getheilte aduirte) Gefäfse, Quecksilber als Sperrungsmittel und rectionen für den Druck, die Temperatur und die Feuchkeit der Gase.

Den Wassergehalt der Luft findet man, indem man ein stimmtes gröfseres Luftvolum durch ein zuvor gewogenes äfs mit Schwefelsäure leitet.*)

Ueber die Verbrennung in der Luft s. Kohlenstoff.

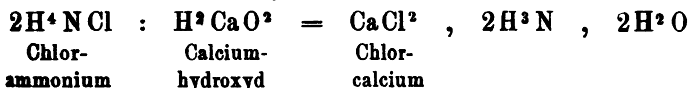
Ammoniak.

$H^3N = 17.$

V. G. = 8,5.

Stickstoff und Wasserstoff verbinden sich direkt nicht it einander, wohl aber, wenn beide bei Zersetzungen gleichitig frei werden. So bildet sich Ammoniak bei der trockn Destillation und bei der Fäulnifs stickstoffhaltiger orgaischer Körper, sowie beim Erhitzen der meisten stickstoffltigen Verbindungen mit starken Basen (den Hydroxyden n Kalium, Natrium, Baryum oder Calcium).

Man stellt es daher durch Erhitzen von Chlorammonium Salmiak) mit Calciumhydroxyd dar.



$$2H^4NCl \; : \; H^2CaO^2 = CaCl^2 \; , \; 2H^3N \; , \; 2H^2O$$

Chlor-ammonium	Calcium-hydroxyd	Chlor-calcium		

Das sich entwickelnde Gas sammelt man über Quecklber auf.

Das Ammoniakgas ist farblos, von eigenthümlichem Geuch. Es ist 8,5 mal schwerer als Wasserstoffgas, oder sein . G. ist, auf Luft bezogen, = 0,59; 1 Liter wiegt 0,7616 Grm. urch Kältemischungen oder starken Druck geht es in den üssigen Zustand über und bei — 80° wird das flüssige fest.

Leitet man Ammoniakgas über glühende Metalle (Eisen,

*) Wegen der Kohlensäure s. diese.

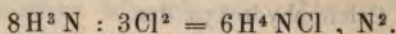
Kupfer), so zerfällt es in ein Gemenge von Stickg Wasserstoffgas.

Läfst man durch 1 Vol. Ammoniakgas fortwährend trische Funken gehen, so nimmt sein Vol. zu, bis es s lich das Doppelte ist. Es ist dann gleichfalls in ein Ge seiner Bestandtheile verwandelt. Fügt man diesen 2 V $1\frac{1}{2}$ Vol. Chlor hinzu und läfst das Ganze über Wasser so bildet sich Chlorwasserstoffgas, welches sich im auflöst, und es bleibt $\frac{1}{2}$ Vol. Stickgas zurück.

Leitet man 1 Vol. Ammoniak über glühendes K oxyd, so verbindet sich der Sauerstoff desselben mi Wasserstoff zu Wasser und $\frac{1}{2}$ Vol. Stickgas wird frei.

Aus diesen Versuchen folgt, dafs im Ammoniak Stickgas mit 3 Vol. Wasserstoffgas verbunden ist, un sich diese 4 Vol. zu 2 Vol. Ammoniakgas verdichtet Dasselbe folgt unmittelbar aus dem V. G. der drei Gas

1 Vol. Stickgas = 14
3 „ Wasserstoffgas = 3



17 = 2 Vol.,

da 1 Vol. Ammoniakgas = 8,5 ist.

1 Vol. Ammoniakgas enthält also $\frac{1}{2}$ Vol. Stickg $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas.

Durch Chlor wird es unter Feuererscheinung ze wobei $\frac{1}{4}$ des Stickstoffs frei wird und Chlorammoniu bildet.

$$8H^3N : 3Cl^2 = 6H^4NCl , N^2.$$

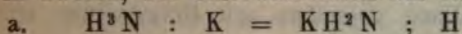
Wasser löst Ammoniakgas in sehr grofser Meng z. B. bei 15° absorbirt 1 Vol. Wasser 727 Vol. des diese Lösung hat ein V. G. = 0,8858; sie besitzt den des Gases, reagirt alkalisch, ist ätzend, verliert aber d moniak durch anhaltendes Kochen. Sie findet vielfac wendung als Ammoniakflüssigkeit (Salmiakgeist, Liquo monii caustici).

Brennende Körper erlöschen im Ammoniakgas; unt eigneten Umständen verbrennt es selbst in Luft oder stoffgas (s. Salpetersäure).

nmoniak, Wasser- und Chlorwasserstoff, die Wasserstoffverbindungen drei-, zwei- und einwerthiger Elemente.

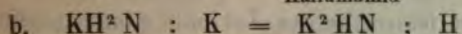
Zu den Wasserstoffverbindungen HCl und H^2O tritt H^3N, s Ammoniak. Der Stickstoff ist mithin, gegenüber dem 'asserstoff, ein elektronegatives dreiwerthiges Element.

Das Vorhandensein von 3 At. Wasserstoff im Ammoniak t zur Folge, dafs ein einwerthiges Element, wie Kalium, nselben in drei Intervallen ersetzt, während es beim Wasr in zweien, bei Chlorwasserstoff auf einmal geschieht.



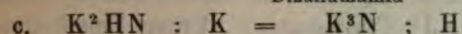
a. $H^3N : K = KH^2N ; H$

Kaliumamid



b. $KH^2N : K = K^2HN ; H$

Dikaliumamid

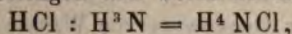


c. $K^2HN : K = K^3N ; H$

Kaliumnitrid

Allerdings ist die mittlere Verbindung bisher noch nicht it Sicherheit dargestellt worden.

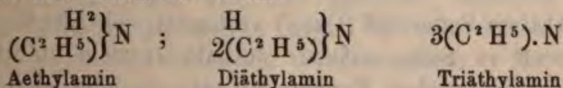
Der chemische Charakter des Ammoniaks ist aber ganz rschieden von dem des Chlorwasserstoffs, welches eine Säure, nd von dem des Wassers, welches eine neutrale Verbindung t. Das Ammoniak verhält sich (bei Gegenwart von Wasser) ie eine **Basis**, und wenn es mit Chlorwasserstoff in Berühung kommt, so vereinigen sich beide zu einem Salz,



$$HCl : H^3N = H^4NCl,$$

em Chlorammonium (Salmiak).

Die Substitution des Wasserstoffs im Ammoniak erfolgt esonders leicht durch gewisse zusammengesetzte Radikale or;anischer Natur, z. B. durch das einwerthige Aethyl C^2H^5, nd auch hier Atom für Atom.



$\left.\begin{matrix}H^2\\(C^2H^5)\end{matrix}\right\}N$; $\left.\begin{matrix}H\\2(C^2H^5)\end{matrix}\right\}N$; $3(C^2H^5).N$

Aethylamin — Diäthylamin — Triäthylamin

Chlor-Brom-Jodstickstoff.

Obgleich Wasserstoff und Chlor in einem ganz entschiedenen Gegensatz zu einander stehen, tritt doch bei Zersetzungen das eine Element für das andere ein. Zahlreiche orga-

nische Verbindungen liefern bei ihrer Behandlung mit Substitutionsprodukte dadurch, dafs 1 Mol. (2 At.) Chl auf einwirkt, 1 At. desselben sich mit 1 At. Wasserst Körpers vereinigt, und das zweite Chloratom an die des Wasserstoffatoms tritt. Bei stärkerer Einwirkun Chlor werden 2 oder 3 At. Wasserstoff durch 2 oder Chlor ersetzt.

Wirkt überschüssiges Chlor auf Ammoniak oder ei moniaksalz, so entsteht Chlorstickstoff (Trichlor NCl^3, eine gelbe Flüssigkeit, schwerer als Wasser un löslich in demselben.

Durch Behandlung derselben mit Bromkalium en Bromstickstoff NBr^3.

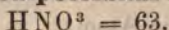
Schüttelt man feinzertheiltes Jod mit Ammoniakf keit, so verwandelt es sich in eine braunschwarze Sub Jodstickstoff, NJ^3 (Trijodamin). Unter Umstände hält man auch ganz ähnliche Verbindungen, wie N(H Dijodamin, oder $N^2(H^3,J^3)$ Joddiamin.

Alle diese Verbindungen sind äufserst leicht zerse sie detoniren beim Reiben, Stofs, Erwärmen mit g Heftigkeit, und namentlich ist Chlorstickstoff ein höch fährlicher Körper.

Oxyde und Säuren des Stickstoffs.

Stickstoff und Sauerstoff verbinden sich nicht mitein Bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasser aber entstehen Säuren, salpetrige und Salpetersäure, mittelst deren die gen Verbindungen erhalten werden.

Salpetersäure.



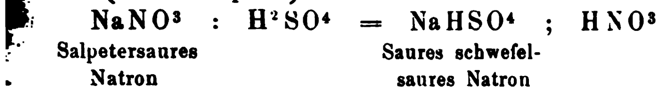
$HNO^3 = 63.$

Aktiver Sauerstoff (Ozon) verbindet sich mit Wasse Stickstoff zu Salpetersäure; deshalb entsteht sie durc Einflufs elektrischer Funken auf ein feuchtes Gemeng beiden Gase. Wenn Wasserstoff in atmosphärischer Lu brennt, so enthält das Wasser ein wenig Salpetersäure.

Am wichtigsten aber ist ihre Bildung bei der Wi des Sauerstoffs auf Ammoniak. Ein Gemenge beider verbrennt mit Hülfe von Platin und unter Bildung vo

tersäure (unter Umständen salpetriger Säure) und Wasser. … durch Fäulnifs organischer stickstoffhaltiger Körper in … oberen Bodenschichten entstandene Ammoniak verwandelt …ch durch den Sauerstoff der Luft und bei Gegenwart von …sen in Salpetersäure (s. Salpeterbildung).

Darstellung. Man destillirt ein salpetersaures Salz mit …chwefelsäure, und wählt dazu vorzugsweise salpetersaures …tron (Natronsalpeter).



$$NaNO^3 : H^2SO^4 = NaHSO^4 ; HNO^3$$

Salpetersaures Natron — Saures schwefelsaures Natron

Die Salpetersäure destillirt und wird in einer abgekühl…ten Vorlage verdichtet.

Da	Na = 23	2H = 2	H = 1
	N 14	S = 32	N = 14
	3O 48	4O = 64	3O = 48
	85	98	63

…so liefern 85 Gth. salpetersaures Natron und 98 Th. Schwefelsäure 63 Th. Salpetersäure, oder 100 Th. jenes Salzes ge…ben 74 Th. Säure.

Früher benutzte man salpetersaures Kali (Kalisalpeter), KNO^3. Da 1 At. Kalium = K = 39, so wiegt 1 Mol. des Salzes

K =	39
N	14
3O	48
	101

und man erhielt aus 101 Th. desselben auch nur 63 Th. oder aus 100 Th. 62,4 Th. Säure. Diese geringere Menge und der höhere Preis des Kalisalpeters sind der Grund zur Wahl des Natronsalzes.

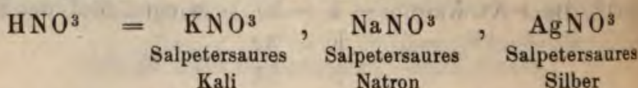
Die Salpetersäure ist eine farblose, stechend sauer riechende Flüssigkeit, welche neben der Schwefelsäure zu den stärksten und ätzendsten Säuren gehört. Ihr V. G. ist = 1,52, ihr Siedepunkt = 86°; in sehr niederer Temperatur wird sie fest. Am Licht und beim Kochen wird sie gelb, weil sich ein Theil in Wasser, Sauerstoff und Stickstoffdioxyd zersetzt. Leitet man ihre Dämpfe durch ein glühendes Rohr, so erhält man bei sehr hoher Temperatur Stickstoff, Sauerstoff und Wasser.

Sie verbindet sich mit Wasser zu einem Hydrat, welches aus 2 Mol. Salpetersäure und 3 Mol. Wasser besteht, $2HNO^3 + 3 aq$. Schon aus der Luft zieht sie Wasser an und raucht in Folge dessen schwach. Das Hydrat hat ein V. G. = 1,42, siedet erst bei 123° und ist am Licht und beim Kochen unveränderlich.

Die käufliche Salpetersäure ist stets wasserhaltig, wiewohl in verschiedenem Grade. Ihr alter technischer Name ist Scheidewasser, weil sie Silber auflöst, Gold aber nicht, und deshalb zur Scheidung beider Metalle dient.

Die Salpetersäure ist eine oxydirende Säure; sie verwandelt Schwefel und schweflige Säure in Schwefelsäure, Phosphor in Phosphorsäure, Kohle in Kohlensäure, wobei meistens Stickstoffoxydgas frei wird. Sie löst die Metalle (aufser Gold und Platin) auf, wobei sich salpetersaure Salze bilden, und in der Regel gleichfalls Stickstoffoxyd frei wird.

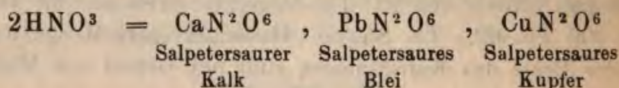
Die Salpetersäure enthält 1 At. Wasserstoff; sie ist mithin eine monohydrische Säure. In ihren Salzen ist daher dieses Wasserstoffatom durch ein Aeq. Metall ersetzt. Ist das Metall einwerthig, gleich dem Wasserstoff selbst, so bildet 1 Mol. Säure 1 Mol. Salz. Z. B.



$HNO^3 = KNO^3$, $NaNO^3$, $AgNO^3$

Salpetersaures Kali, Salpetersaures Natron, Salpetersaures Silber

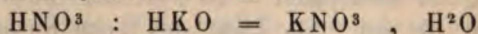
Ist das Metall aber zweiwerthig, so tritt sein Atom in 2 Mol. Säure ein, die es gleichsam verbindet. Z. B.



$2HNO^3 = CaN^2O^6$, PbN^2O^6, CuN^2O^6

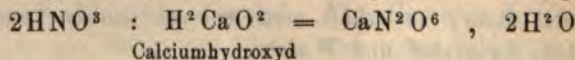
Salpetersaurer Kalk, Salpetersaures Blei, Salpetersaures Kupfer

Bildet sich ein salpetersaures Salz durch die Wechselwirkung zwischen der Säure und einer Basis, so geht die Reaktion zwischen je einem Mol. vor sich, wenn die Basis gleichfalls monohydrisch ist. Z. B.



$HNO^3 : HKO = KNO^3 , H^2O$

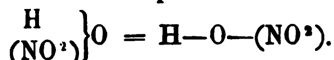
Ist letztere aber dihydrisch (enthält sie ein zweiwerthiges Metall), so sind auch 2 Mol. Salpetersäure nöthig. Z. B.



$2HNO^3 : H^2CaO^2 = CaN^2O^6 , 2H^2O$

Calciumhydroxyd

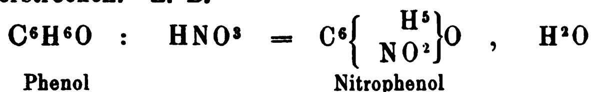
Das Radikal der Salpetersäure ist das Stickstoffdioxyd,)², welches einwerthig, und im freien Zustande als N^2O^4 1 Mol. bekannt ist. Salpetersäure ist also



$$\left.\begin{matrix} H \\ (NO^2) \end{matrix}\right\} O = H—O—(NO^2).$$

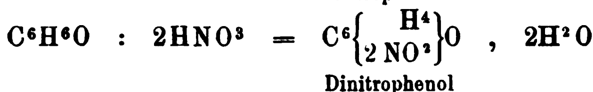
Dieses Radikal wird allemal frei, wenn 1 At. Wasserstoff ıf 1 Mol. Salpetersäure wirkt, wobei Wasser entsteht.

Dies ist unter anderem der Fall, wenn Salpetersäure auf ganische Verbindungen wirkt; NO^2 tritt dann an die Stelle ɱ 1 At. Wasserstoff, und es entstehen Nitroverbindungen. iese Substitution kann sich auch auf 2 oder 3 At. Wasser- ɔff erstrecken. Z. B.



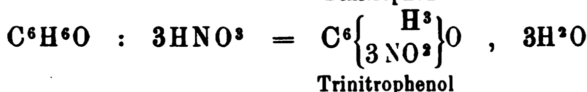
$$C^6H^6O : HNO^3 = C^6\left\{\begin{matrix} H^5 \\ NO^2 \end{matrix}\right\}O , H^2O$$

Phenol — Nitrophenol



$$C^6H^6O : 2HNO^3 = C^6\left\{\begin{matrix} H^4 \\ 2\,NO^2 \end{matrix}\right\}O , 2H^2O$$

Dinitrophenol

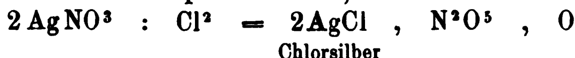


$$C^6H^6O : 3HNO^3 = C^6\left\{\begin{matrix} H^3 \\ 3\,NO^2 \end{matrix}\right\}O , 3H^2O$$

Trinitrophenol

Viele solcher Nitroverbindungen sind intensiv gelb, da- ɜr organische Stoffe (Haut, Federn, Wolle) durch Salpeter- ıure gelb gefärbt werden.

Durch Erwärmen von salpetersaurem Silber in Chlor oder ɔn Salpetersäure mit Phosphorsäureanhydrid erhält man das .nhydrid der Salpetersäure, N^2O^5.



$$2\,AgNO^3 : Cl^2 = 2AgCl , N^2O^5 , O$$

Chlorsilber

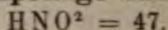
Ein krystallisirter, schmelzbarer und flüchtiger Körper, er sich mit Wasser in Salpetersäure umsetzt, aber sehr ıicht und sogar freiwillig unter Explosion sich zerlegt.

Salpetersäure findet vielfache Verwendung (z. B. zur chwefelsäure-Fabrikation, zum Auflösen von Metallen).

Königswasser heifst ein Gemisch von Salpetersäure nd Chlorwasserstoffsäure. Beide Säuren zersetzen sich beim

Erwärmen und unter anderen Produkten tritt Chlor auf, so dafs das Königswasser gleich diesem wirkt, z. B. viele Metalle, auch Gold (und Platin) auflöst.

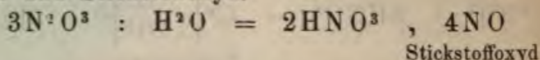
Salpetrige Säure.



$HNO^2 = 47.$

Ist im freien Zustande unbekannt.

Mischt man 1 Vol. Sauerstoffgas mit 4 Vol. Stickstoffoxydgas und kühlt stark ab, so verdichtet sich eine blaue, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche tief gelbrothe Dämpfe von starkem, stechendem Geruch bildet. Oder man leitet ein Gemenge von Stickstoffoxyd und Stickstoffdioxyd durch ein erhitztes Rohr und sammelt das Produkt in einer abgekühlten Vorlage. Dies ist das Anhydrid der salpetrigen Säure, N^2O^3. Es ist bei -30^0 noch flüssig, fängt bei $+2^\circ$ an zu sieden, zersetzt sich aber dabei in Stickstoffoxyd (NO) und Stickstoffdioxyd (NO^2). Mit Wasser zersetzt es sich zu Salpetersäure und Stickstoffoxyd.



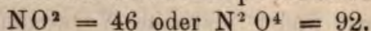
$$3N^2O^3 : H^2O = 2HNO^3 , \underset{\text{Stickstoffoxyd}}{4NO}$$

Schmilzt man salpetersaures Kali oder Natron, so entstehen salpetrigsaure Salze, während Sauerstoff entweicht. Leichter entstehen sie bei Zusatz von Blei, welches sich in Bleioxyd verwandelt. Selbst Auflösungen von salpetersauren Salzen werden durch feinzertheilte Metalle (z. B. Zink) zu salpetrigsauren.

Das salpetrigsaure Kali ist KNO^2; es entwickelt, gleich den übrigen, mit Schwefelsäure gelbrothe Dämpfe des Anhydrids. Die Säure ist monohydrisch. Ihre Verbindung mit Schwefelsäure s. S. 65.

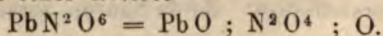
Stickstoffdioxyd

(früher fälschlich Untersalpetersäure genannt).



$NO^2 = 46$ oder $N^2O^4 = 92.$

Wird erhalten durch Vermischen von 1 Vol. Sauerstoff und 2 Vol. Stickstoffoxyd, oder durch Erhitzen von salpetersaurem Blei in einer Retorte



$$PbN^2O^6 = PbO ; N^2O^4 ; O.$$

Unter — 10° fest, weiſs; darüber eine dunkelrothe Flüssigkeit, welche bei 25° siedet, und ein durchdringend riechendes gelbrothes Gas bildet, welches um so intensiver gefärbt ist, je höher die Temperatur. Das Gas-V. G. ist bei 120° = 23; bei 0° aber = 46, woraus zu schlieſsen, daſs das Mol. der flüssigen Verbindung = 92 sei. In 1 Vol. des Gases von 120° ist ½ Vol. Stickgas und 1 Vol. Sauerstoff enthalten.

Mit Wasser zersetzt sich das Stickstoffdioxyd, und liefert Salpetersäure und Stickstoffoxyd. (Vgl. S. 64.)

Salpetersäure zersetzt sich in höherer Temperatur in Stickstoffdioxyd, Sauerstoff und Wasser (S. 79). Wenn man bei Darstellung jener 2 Mol. Salpeter gegen 1 Mol. Schwefelsäure nimmt, so destillirt 1 Mol. Salpetersäure (S. 79). Erhitzt man dann stärker, so wirkt das saure schwefelsaure Salz auf die unzersetzte Hälfte des Salpeters, und es sollte



$$NaNO^3 : HNaSO^4 = Na^2SO^4 , HNO^3$$

Schwefels. Natron

allein bei dieser höheren Temperatur zerfällt der gröſsere Theil des zweiten Mol. Salpetersäure wie angeführt; Stickstoffdioxyd löst sich in der destillirten Salpetersäure auf, färbt sie roth und macht sie stark rauchend. Eine derartige Säure heiſst rauchende Salpetersäure. Durch gelindes Erwärmen in einer Retorte entweicht daraus das Stickstoffdioxyd, was gleichfalls ein leichter Weg zu seiner Darstellung ist.

Stickstoffoxyd.

$NO = 30$ (V. G. = 15).

Stickstoffoxyd entsteht, wenn Salpetersäure auf gewisse Elemente, namentlich Metalle, wirkt (S. 80). Man erhält es daher, wenn man z. B. Kupfer mit Salpetersäure erwärmt.



$$8HNO^3 : 3Cu = 3CuN^2O^6 , 4H^2O , 2NO$$

Salpeters. Kupfer

Statt des Kupfers dienen auch Silber oder Quecksilber.

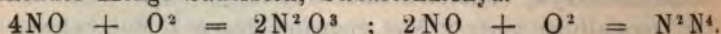
Farbloses, bis jetzt nicht condensirtes Gas, dessen V. G. = 15 (gegen Luft = 1,038) ist. Wird in 1 Vol. ein Metall (z. B. Natrium) erhitzt, so bleibt ½ Vol. Stickgas übrig. Da nun

1 Vol. Stickstoffoxyd = 15
½ „ Stickgas = 7
so enthält es ½ Vol. Sauerstoffgas = 8.

Oder 1 Vol. Stickgas und 1 Vol. Sauerstoffgas geben 2 Vol. Stickstoffoxydgas.

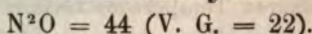
Es unterhält die Verbrennung stark glühender Kohle und brennenden Phosphors fast ebenso lebhaft wie Sauerstoffgas.

An der Luft bildet es rothe Dämpfe und unterscheidet sich dadurch von allen anderen Gasen. Diese rothen Dämpfe sind das Anhydrid der salpetrigen Säure, oder, bei hinreichender Menge Sauerstoff, Stickstoffdioxyd.

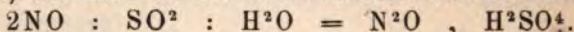

$$4NO + O^2 = 2N^2O^3 \; ; \; 2NO + O^2 = N^2N^4.$$

Stickstoffoxydgas löst sich wenig in Wasser, reichlicher in den Lösungen gewisser Metallsalze, z. B. der Eisenoxydulsalze, welche dadurch dunkel gefärbt werden.

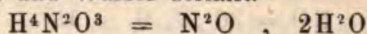
Stickstoffoxydul.


$N^2O = 44$ (V. G. = 22).

Diese niedrigste Oxydationsstufe des Stickstoffs entsteht, wenn dem Stickstoffoxyd die Hälfte des Sauerstoffs entzogen wird. Dies geschieht z. B. durch das Anhydrid der schwefligen Säure, durch Eisen oder Zink, stets bei Gegenwart von Wasser. Dabei entstehen Schwefelsäure oder die Oxyde jener Metalle, und das Vol. des Gases reducirt sich auf die Hälfte.


$$2NO : SO^2 : H^2O = N^2O \, , \, H^2SO^4.$$

Oder man erhitzt salpetersaures Ammoniak, welches in Stickstoffoxydul und Wasser zerfällt.


$$\underset{\text{Salpeters. Ammoniak}}{H^4N^2O^3} = N^2O \, , \, 2H^2O$$

Farbloses Gas von schwachem Geruch, welches durch einen Druck von 50 Atmosphären flüssig wird; diese Flüssigkeit siedet bei sehr niedriger Temperatur, und wird dabei zum Theil fest.

Das V. G. des Stickstoffoxydulgases ist = 22 (gegen Luft = 1,524).*) Da

---

*) Stickstoffoxydul und gasförmige Kohlensäure haben genau gleiches V. G.

1 Vol. Stickgas = 14
½ „ Sauerstoffgas = 8
sind diese 1½ Vol. verdichtet zu 1 Vol. = 22

Dasselbe ergiebt sich aus seiner Bildung aus Stickstoffyd, sowie daraus, daſs beim Verbrennen von Natrium in n Gase das Vol. des zurückbleibenden Stickgases dasselbe ist.

Brennende oder glühende Körper, wie Schwefel, Phosor, Kohle, Metalle, verbrennen im Stickstoffoxydul mit fast licher Energie wie in Sauerstoffgas. Mit Wasserstoffgas bilt es eine Art Knallgas.

Wasser absorbirt etwa ⅘ seines Volums vom Gase; man ufs es deshalb über warmem Wasser aufsammeln.

Das reine Gas wirkt, eingeathmet, aufregend, oder ähnlich em Chloroform betäubend.

Stickstoff und Sauerstoff bilden also fünf Verbindungen, in welchen sich die Sauerstoffmengen = 1 : 2 : 3 : 4 : 5 verhalten:

$$N^2O,\ NO,\ N^2O^3,\ NO^2\ (N^2O^4),\ N^2O^5.$$

Die erste, das Stickstoffoxydul, scheint nach neueren Versuchen das Anhydrid einer Säure HNO (Hydronitrosylsäure) zu sein. Die dritte und fünfte sind gleichfalls Säureanhydride, während die zweite und vierte Radikale darstellen.

$$\left.\begin{matrix}H\\(NO)'\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}NO\\NO\end{matrix}\right\}O$$

Salpetrige S. — Anhydrid

$$\left.\begin{matrix}H\\(NO^2)'\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}NO^2\\NO^2\end{matrix}\right\}O$$

Salpetersäure — Anhydrid

In H^3N und NO ist also das Stickstoffatom dreiwerthig, in NO^2 fünfwerthig.

Phosphor.

At. = P = 31.

Gas-V. G. = 62. Mol. = P^4 = 124.

Kommt in Form phosphorsaurer Salze im Mineralreich vor indem dieselben von den Pflanzen aufgenommen werden, gehe sie durch die Pflanzennahrung in den animalischen Körper übe

Der unorganische Theil der Knochen besteht aus phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk; im Harn ist phosphorsaures Natron, phosphorsaure Magnesia etc. enthalten; im Fleisch und Blut, in der Milch und anderen Flüssigkeiten des Körpers findet man phosphorsaure Salze.

Darstellung. Die durch Brennen von organischen Stoffen befreiten Knochen werden, gepulvert, mit verdünnter Schwefelsäure angerührt; unter Entwicklung von Kohlensäure schlägt sich schwefelsaurer Kalk (Gips) nieder, in der Flüssigkeit ist Phosphorsäure (nicht frei von Kalk) enthalten. Man dampft sie ein, setzt Kohlenpulver hinzu, trocknet die Masse aus, und glüht sie in thönernen Retorten. Die Kohle reducirt die Phosphorsäure, und es entwickeln sich Kohlenoxydgas und Phosphordämpfe; letztere verdichten sich in Vorlagen, in denen sich der Phosphor unter Wasser sammelt. Er wird gereinigt und in Formen gegossen.

Fester, gelblichweifser, stark durchscheinender Körper, in der Kälte spröde, bei mittlerer Temperatur weich wie Wachs; V. G. = 1,82. Er schmilzt bei 44° zu einer farblosen Flüssigkeit; hat einen ganz eigenthümlichen (sogenannten knoblauchartigen) Geruch, und stöfst an der Luft weifse Dämpfe aus (oxydirt sich und bildet phosphorige Säure); dabei leuchtet er im Dunkeln (woher sein Name). Dieses Leuchten findet nur in sauerstoffhaltigen Gasen statt, und ist also eine Folge seiner Oxydation. Mit Luft und Wasser in Berührung, verwandelt er den Sauerstoff jener in aktiven, der theils frei (als Ozon) auftritt, theils sich mit Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd verbindet (s. Sauerstoff). Die bei der Oxydation des Phosphors an der Luft freiwerdende Wärme bringt gröfsere Mengen zum Schmelzen; steigert sie sich bis zu einem gewissen Punkt, so verbrennt der Phosphor mit leuchtender Flamme zu Phosphorsäure-Anhydrid. Er wird deshalb unter Wasser aufbewahrt und erfordert im trocknen Zustande grofse Vorsicht.

Phosphor löst sich in Schwefelkohlenstoff, Schwefelphosphor, Chlorphosphor, weniger leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Steinöl u. s. w.

Wenn flüssiger Phosphor langsam erkaltet, so krystallisirt er in regulären Formen; dieselben Krystalle setzen sich ab,

wenn Phosphor im luftleeren Raume oder in sauerstofffreien Gasen durch mäſsige Wärme in Gas verwandelt wird; sie entstehen ferner in Lösungen des Phosphors. Sie sind farblos und durchsichtig. Ihnen gegenüber erscheint der gewöhnliche rasch erkaltete Phosphor amorph.

Geschmolzener Phosphor siedet bei 290°; das Phosphorgas (Phosphordampf) ist farblos und hat ein V. G. = 62 (auf Luft bezogen = 4,3).*)

Wird flüssiger Phosphor einige Zeit einer Temperatur über 200° ausgesetzt, so verwandelt er sich allmälig unter Freiwerden von Wärme in einen festen rothen oder braunen Körper, rothen Phosphor, der eine allotropische Modifikation des gewöhnlichen ist; am leichtesten erfolgt diese Umwandlung, wenn man Phosphor in zugeschmolzenen, luftleeren Glasröhren über 300° erhitzt.

Der rothe Phosphor ist geruchlos, leuchtet im Dunkeln nicht, ist unlöslich in den Lösungsmitteln des gewöhnlichen, hat ein V. G. = 2,18, ist unschmelzbar, verwandelt sich aber unter dem gewöhnlichen Luftdruck (also in offenen Gefäſsen) bei 300° in Dampf, welcher sich als gewöhnlicher Phosphor verdichtet. Wird er (oder auch gewöhnlicher Phosphor) aber in luftdicht verschlossenen Gefäſsen anhaltend auf 360° erhitzt, so verdampft ein Theil und bildet beim Erkalten schwarze, mit rother Farbe durchsichtige Krystalle von Metallglanz (vielleicht Rhomboeder), deren V. G. = 2,34 ist.

Hiernach giebt es vielleicht vier Modifikationen des Phosphors.

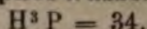
Der gewöhnliche Phosphor ist ein starkes Gift, der rothe scheint nicht giftig zu sein. Beide dienen hauptsächlich zur Fabrikation von Zündwaaren.

Der Phosphor wurde 1669 von Brandt entdeckt.

---

*) Der Phosphor macht eine Ausnahme von dem Gesetz, daſs das Atg. eines Elements gleich seinem Gas-V. G. Letzteres sollte = 31 sein, ist aber doppelt so groſs, so daſs das Mol. des Phosphors nicht = 2, sondern = 4 At. ist. Dies gilt jedoch nur für den freien Phosphor; in seinen gasförmigen Verbindungen ist sein Gas-V. G. = dem Atg. = 31 (s. Phosphorwasserstoff).

Phosphorwasserstoff.

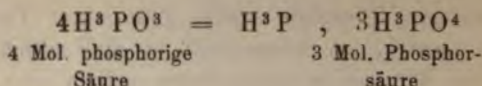


$H^3P = 34.$



V. G. = 17.

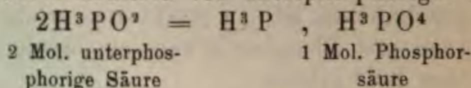
Phosphor und Wasserstoff verbinden sich direkt nicht. Man erhält die Verbindung durch Erhitzen von phosphoriger Säure.



$4H^3PO^3 = H^3P , 3H^3PO^4$

4 Mol. phosphorige Säure — 3 Mol. Phosphorsäure

Oder durch Erhitzen von unterphosphoriger Säure.

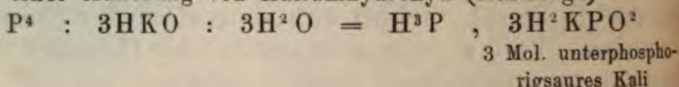


$2H^3PO^2 = H^3P , H^3PO^4$

2 Mol. unterphosphorige Säure — 1 Mol. Phosphorsäure

Phosphorwasserstoff entweicht gasförmig, Phosphorsäure bleibt zurück.

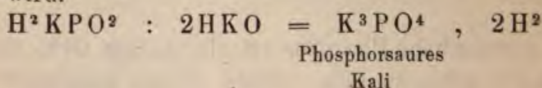
Oder durch Erhitzen von rothem (amorphem) Phosphor mit einer Auflösung von Kaliumhydroxyd (Kalilauge).



$P^4 : 3HKO : 3H^2O = H^3P , 3H^2KPO^2$

3 Mol. unterphosphorigsaures Kali

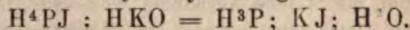
In diesem Fall ist das Gas aber nur im Anfang rein, später entwickelt sich zugleich Wasserstoffgas, weil das unterphosphorigsaure Kali von dem überschüssigen Kaliumhydroxyd zersetzt wird.



$H^2KPO^2 : 2HKO = K^3PO^4 , 2H^2$

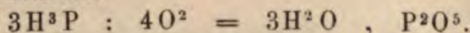
Phosphorsaures Kali

Rein und frei von Wasserstoff erhält man es durch Zersetzung von krystallisirtem Jodphosphonium H^4PJ (aus Jodwasserstoff und Phosphorwasserstoff dargestellt) mit einer Auflösung von Kaliumhydroxyd bei gewöhnlicher Temperatur.



$H^4PJ : HKO = H^3P; KJ; H^2O.$

Farbloses Gas von phosphorähnlichem Geruch, brennbar mit hellleuchtender Flamme, wobei Wasser und Phosphorsäure-Anhydrid entstehen.



$3H^3P : 4O^2 = 3H^2O , P^2O^5.$

Ein Theil des Anhydrids steigt als ringförmiger weifser

el auf, ein anderer reagirt auf Wasser und bildet Phosrsäure.

Es wird in der Glühhitze zersetzt, leichter durch glüde Metalle (z. B. Kupfer), es bildet sich Phosphormetall l der Wasserstoff wird frei. Von 1 Vol. des Gases bleiben Vol. Wasserstoffgas zurück. Die Gewichtsanalyse ergiebt, s es 3 Theile Wasserstoff gegen 31 Th. Phosphor enthält. n nimmt hiernach an, daſs 1 Vol. Phosphorgas in dieser rbindung (und ebenso in allen gasförmigen Phosphorverbinngen) nur halb so viel als im freien Zustande, also nicht 2, sondern 31 wiege. Dann ist

1	Vol.	Phosphorgas	= 31
3	„	Wasserstoffgas	= 3
= 2	„	Phosphorwasserstoffgas	= 34,

da 1 Vol. = 17 ist (auf Luft bezogen = 1,175).

1 Vol. des Gases enthält also ½ Vol. Phosphorgas und 1½ Vol. Wasserstoffgas, verdichtet zu 1 Vol. — Dies ist genau so wie beim Ammoniak.

Aus Auflösungen von Gold- oder Silbersalzen schlägt es die Metalle nieder.

Stellt man es aus gewöhnlichem (weiſsem) Phosphor und Kalilauge oder aus Phosphorkalk (durch Ueberleiten von Phosphordampf über glühenden Kalk bereitet, und Phosphorcalcium enthaltend) und Wasser dar, so entzündet es sich an der Luft von selbst. Es enthält dann ein wenig von dem Dampf einer phosphorreicheren Verbindung ($H^2 P$) welche jene Eigenschaft besitzt.

Chlorphosphor.

Phosphortrichlorid, PCl^3 = 137,5. Entsteht direkt aus beiden Elementen unter Feuererscheinung, wobei der Phosphor im Ueberschuſs anzuwenden ist. Der Chlorphosphor verflüchtigt sich, und wird in abgekühlter Vorlage verdichtet.

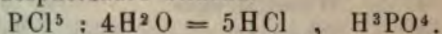
Farblose, an feuchter Luft stark rauchende Flüssigkeit deren V. G. = 1,45 und deren Siedepunkt = 78° ist. Ih Dampf hat ein V. G. = 68,75.

1 Vol.	Phosphorgas	=	31
3 „	Chlorgas	=	106,5
= 2 „	Chlorphosphorgas	=	137,5.

Das Phosphortrichlorid sinkt im Wasser zuerst zu Boden, worauf das Ganze sich erhitzt, und in eine Auflösung von Chlorwasserstoffsäure und phosphoriger Säure verwandelt.

Phosphorpentachlorid, $PCl^5 = 208{,}5$. Bildet sich wie das vorige und auch aus ihm durch Einwirkung von überschüssigem Chlor.

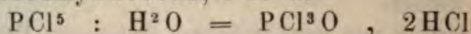
Fest, weifs, krystallinisch, an der Luft stark rauchend, gleich dem vorigen von durchdringendem Geruch, in der Wärme, ohne zu schmelzen, flüchtig, mit Wasser Chlorwasserstoff- und Phosphorsäure bildend.



$$PCl^5 : 4H^2O = 5HCl \ , \ H^3PO^4.$$

Sein Gas-V. G. ist bei 300° = 52,1, d. h. 1 Mol. = 4 Vol. Gas, weshalb manche Chemiker annehmen, dafs dasselbe ein Gemisch von 2 Vol. Phosphortrichloridgas und 2 Vol. Chlor sei, welche beim Abkühlen sich wieder verbinden.

Wenn es allmälig Wasser anzieht, so verwandelt es sich in Phosphoroxychlorid, PCl^3O.



$$PCl^5 \ : \ H^2O \ = \ \underset{\text{Oxychlorid.}}{PCl^3O} \ , \ 2HCl$$

Eine farblose, stechend riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, deren V. G. = 1,7, deren Siedepunkt = 110° ist, und die sich gegen Wasser wie das Pentachlorid verhält. In der Kälte erstarrt die Verbindung und schmilzt bei — 1°,5. In diesem Körper sind 2 At. des einwerthigen Chlors vom Pentachlorid durch 1 At. des zweiwerthigen Sauerstoffs vertreten.



$$P\begin{cases}Cl^3\\Cl^2\end{cases} \qquad P\begin{cases}Cl^3\\O\end{cases}$$

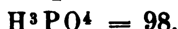
Auch eine gleich zusammengesetzte Verbindung, welche statt des Sauerstoffs Schwefel enthält, ist bekannt.

Säuren des Phosphors und deren Anhydride.

Bei vollständiger Verbrennung des Phosphors entsteht Phosphorsäure-Anhydrid, P^2O^5, bei unvollständiger Phosphorigsäure-Anhydrid, P^2O^3. Aus beiden gehen

;h **Einwirkung** von Wasser die entsprechenden Säuren ror. Diese bilden sich daher aus der Wirkung von Wasauf die beiden Chloride, welche ihnen entsprechen (S. 89. 90). 'serdem giebt es noch eine unterphosphorige Säure, 'en Anhydrid unbekannt ist.

Phosphorsäure.



$H^3PO^4 = 98.$

Darstellung durch Erhitzen von Salpetersäure mit allälig einzutragendem Phosphor oder durch Digestion von Knochenasche (gebrannten Knochen) mit einer hinreichenden lenge verdünnter Schwefelsäure, Verdünnen und Abfiltriren es schwefelsauren Kalks. Die so erhaltenen verdünnten Lösungen der Säure werden durch Abdampfen concentrirt, in 'latingefäfsen stärker (um überschüssige Salpetersäure, resp. chwefelsäure zu entfernen) und bis zum schwachen Glühen rhitzt. Die geschmolzene Säure bildet beim Abkühlen ein urchsichtiges Glas (glasige Phosphorsäure), aus dessen contrirter syrupdicker Auflösung sie krystallisirt. Die aus .nochen dargestellte liefert ein nicht vollständig lösliches las, wenn sie noch phosphorsauren Kalk enthält.

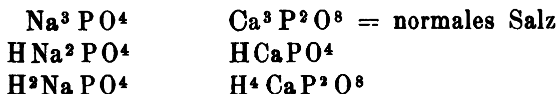
Die Phosphorsäure bildet zerfliefsliche Krystalle, löst sich ıicht in Wasser auf, schmeckt stark sauer und fällt Eiweifsösung nicht.

Sie ist trihydrisch, d. h. ihre normalen Salze sind



$$\overset{\prime}{R}{}^3PO^4 \text{ oder } \overset{\prime\prime}{R}{}^3P^2O^8.$$

Allein es giebt auch saure Salze, welche man gewöhnlich o entstanden denkt, dafs in dem Mol. der Säure nur 2 oder l At. Wasserstoff durch Metall ersetzt seien. So kennt man lrei Natron- und drei Kalksalze:

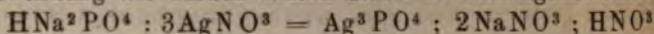


Na^3PO^4	$Ca^3P^2O^8$	= normales Salz
HNa^2PO^4	$HCaPO^4$	
H^2NaPO^4	$H^4CaP^2O^8$	

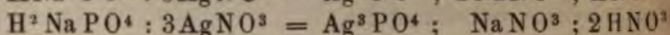
)as mittlere Natronsalz ist das gewöhnliche, durch Sättigung ler Säure mit kohlensaurem Natron entstehende Salz.

Alle drei Salze geben mit Silbersalzen einen und denelben gelben Niederschlag von normalem phosphorsaurem

Silber, Ag^3PO^4, weil die Salze HAg^2PO^4 und H^2AgPO^4 durch Wasser zersetzt werden. Dies hat zur Folge, dafs bei Anwendung der beiden sauren Salze die Flüssigkeit sauer ist.



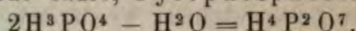
$$HNa^2PO^4 : 3AgNO^3 = Ag^3PO^4 ; 2NaNO^3 ; HNO^3$$



$$H^2NaPO^4 : 3AgNO^3 = Ag^3PO^4 ; NaNO^3 ; 2HNO^3$$

Da alle löslichen Phosphate sich gegen das Silbersalz so verhalten, so ist jener gelbe Niederschlag eine allgemeine Reaktion für die Phosphorsäure und ihre Salze.

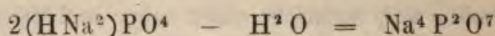
Wenn Phosphorsäure glühend geschmolzen wird, so treten aus je 2 Mol. die Elemente eines Mol. Wasser aus. Dadurch entsteht eine neue Säure, Pyrophosphorsäure, $H^4P^2O^7$.



$$2H^3PO^4 - H^2O = H^4P^2O^7.$$

In Wasser aufgelöst, erhält sie sich nur kurze Zeit, denn sie geht durch Aufnahme der Elemente des Wassers wieder in Phosphorsäure zurück. Wird sie aber durch eine Basis in ein Pyrophosphat verwandelt, so ist sie in dieser Verbindung beständig.

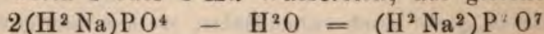
Normale Pyrophosphate entstehen durch Glühen der Phosphate worin 1 At. Wasserstoff; aus 2 Mol. treten die Elemente von 1 Mol. Wasser aus. Durch Glühen des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons entsteht pyrophosphorsaures Natron.



$$2(HNa^2)PO^4 - H^2O = Na^4P^2O^7$$

Normales pyrophosphorsaures Natron

Saure Pyrophosphate entstehen durch Erhitzen von Phosphaten, worin 2 oder 4 At. Wasserstoff, auf gleiche Weise.



$$2(H^2Na)PO^4 - H^2O = (H^2Na^2)P^2O^7$$

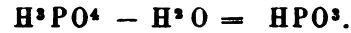
Saures pyrophosphorsaures Natron

Die Pyrophosphorsäure ist also tetrahydrisch; ihre 4 At. H sind in den normalen Salzen ganz, in den sauren zur Hälfte durch Metallatome ersetzt.

Die freie Säure fällt Eiweifs nicht; ihre Salze geben mit Silbersalzen einen weifsen Niederschlag, der stets $Ag^4P^2O^7$ ist.

Pyrophosphorsaure Salze werden durch Erhitzen mit Wasser in verschlossenen Gefäfsen auf 300° (auch durch Säuren oder Alkalien in höherer Temperatur) in Phosphate verwandelt.

Wird Phosphorsäure oder Pyrophosphorsäure stärker geglüht, so treten aus je 1 Mol. die Elemente von 1 Mol. Waser aus.



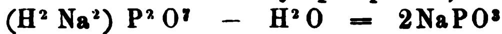
$$H^3PO^4 - H^2O = HPO^3.$$



$$H^4P^2O^7 - H^2O = 2HPO^3.$$

Hierdurch entsteht wiederum eine neue Säure, Metahosphorsäure, HPO^3, deren Auflösung in Wasser Eiweifs llt, jedoch bald in Pyrophosphorsäure, zuletzt in Phosphorure übergeht.

Auch sie ist beständig in ihren Salzen. Dieselben bilden ch durch Glühen von sauren Pyrophosphaten, z. B.



$$(H^2Na^2)P^2O^7 - H^2O = 2NaPO^3$$

Metaphosphorsaures Natron

Oder durch Glühen saurer Phosphate, z. B.

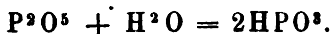


$$H^2NaPO^4 - H^2O = NaPO^3$$

Die Metaphosphorsäure ist natürlich monohydrisch.

Die Pyro- und die Metaphosphorsäure bilden, je nach rer Darstellung Salze, welche bei gleicher Zusammensetzung hr verschiedene Eigenschaften haben, woraus man auf die istenz von isomeren Modifikationen beider Säuren schliesn mufs.

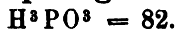
Durch Verbrennen von Phosphor in trocknem Sauerstoff der Luft) bildet sich Phosphorsäure-Anhydrid, P^2O^5. este, weifse Masse, schnell Wasser anziehend. Erhitzt sich it Wasser sehr stark, und verwandelt sich in Metaphoshorsäure.



$$P^2O^5 + H^2O = 2HPO^3.$$

Durch Stehen erleidet diese die zuvor angeführte Verderung.

Phosphorige Säure.



$$H^3PO^3 = 82.$$

Entsteht durch Zersetzung von Phosphortrichlorid durch 'asser (S. 90).



$$PCl^3 : 3H^2O = H^3PO^3 , 3HCl.$$

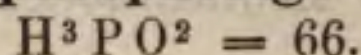
Durch gelindes Erwärmen entweicht die Chlorwasserstoffsäure, und zuletzt bleibt die phosphorige Säure krystallinisch zurück.

Sie schmilzt bei 74°; in wässeriger Auflösung zieht sie Sauerstoff aus der Luft an und wird zu Phosphorsäure; ihre concentrirte Lösung zersetzt sich beim Kochen in Phosphorwasserstoffgas und Phosphorsäure (S. 88). Sie ist giftig.

Die durch Zerfliefsen von Phosphor an der Luft entstehende saure Flüssigkeit ist ein Gemenge von phosphoriger und Phosphorsäure.

Sie reducirt die Auflösungen von Silber und Quecksilber zu Metall. Einer Wasserstoffentwickelung hinzugesetzt, wird sie selbst reducirt, so dafs Phosphorwasserstoffgas entweicht. Wenn Phosphor der Luft ausgesetzt ist, oder bei beschränktem Luftzutritt mit fahler Flamme verbrennt, so entsteht Phosphorigsäure-Anhydrid, P^2O^3, eine weifse, flüchtige, an der Luft selbstentzündliche Masse, welche mit Wasser phosphorige Säure bildet.

Unterphosphorige Säure.



$H^3PO^2 = 66.$

Ihre Entstehung bei der Einwirkung von Phosphor au Kaliumhydroxyd s. S. 88. Kocht man Phosphor mit eine Auflösung von Baryumhydroxyd, so bildet sich unterphospho rigsaurer Baryt, und durch Zerlegung desselben mittelst Schwe felsäure erhält man die Säure selbst.

Sie bildet eine syrupdicke Flüssigkeit, die beim Erhitze in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff zerfällt (S. 88 Eine wässerige Auflösung oxydirt sich an der Luft wenig, re ducirt aber ebenfalls die Salze von Gold, Silber, Quecksilbe Kupfer, und wird durch Wasserstoff im Entstehungsmomen gleich der phosphorigen Säure selbst reducirt.

Allgemeine Betrachtungen über den Phosphor.

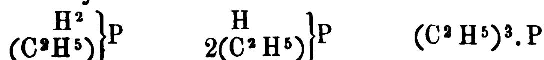
Phosphorwasserstoff und Ammoniak sind nach Atome und Volumen gleichartige Verbindungen, welche in ihre chemischen Verhalten wesentliche Analogieen zeigen.

nen ist der Stickstoff gleich dem Phosphor dreiwerthig genüber dem Wasserstoff.

Ammoniak verbindet sich mit Jodwasserstoff zu einem Körper, in welchem man (wie später anzuführen ist) das Radikal NH^4 = Ammonium annimmt. Es ist also Jodammonium = $NH^4.J.$

Ebenso bildet Phosphorwasserstoff mit HJ die Verbindung $PH^4.J.$ = Jodphosphonium, welche mit der ersten gleiche Krystallform hat.

Gleich wie der Wasserstoff des Ammoniaks durch zusammengesetzte (organische) Radikale ersetzbar ist (S. 77), so auch der des Phosphorwasserstoffs. Durch Eintreten von C^2H^5 = Aethyl entstehen in dieser Art drei neue Körper:



$$\left.\begin{matrix} H^2 \\ (C^2H^5) \end{matrix}\right\} P \qquad \left.\begin{matrix} H \\ 2(C^2H^5) \end{matrix}\right\} P \qquad (C^2H^5)^3.P$$

Aethylphosphin Diäthylphosphin Triäthylphosphin

Ja selbst eine aus Ammoniak und Phosphorwasserstoff bestehende Verbindung



$$H^6\left\{\begin{matrix} N \\ P \end{matrix}\right.$$

ist bekannt.

Alle diese Körper haben entschiedene Analogieen mit dem Ammoniak.

Arsen.

At. = As = 75.

Gas-V. G. = 150. Mol. = As^4 = 300.

Findet sich im freien Zustande (gediegen Arsen), als Schwefelarsen, am häufigsten aber in Form von Arsenmetallen oder Schwefelarsenmetallen in der Natur. Sehr kleine Mengen kommen als arsensaures Eisenoxyd in eisenhaltigen Wassern und deren Absätzen vor.

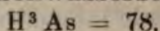
Man erhält Arsen durch Erhitzen von arseniger Säure mit Kohle.

Es krystallisirt sechsgliedrig in würfelähnlichen Rhomboedern von hellgrauer Farbe und Metallglanz, schwärzt sich jedoch an der Luft, hat ein V. G. = 5,72 und verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne (unter gewöhnlichem Druck) zu schmel-

zen. Sein Dampf hat einen sehr eigenthümlichen (sogenannten Knoblauch-) Geruch, der ein Hauptkennzeichen für Arsen ist. Durch schnelles Erkalten wird es im amorphen Zustande verdichtet und hat dann ein V. G. = 4,7.

Das V. G. des Arsendampfs (150, oder gegen Luft = 10,38) zeigt gleiche Anomalie wie das des Phosphordampfs, 1 Vol. ist = 2 At.; allein in den gasförmigen Arsenverbindungen ist es nur halb so grofs, also Vol. = At. = 75.

Arsenwasserstoff.



$H^3As = 78.$

V. G. = 39.

Die Verbindung entsteht beim Auflösen einer Legirung von Arsen mit Zink oder Zinn in Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, oder durch Behandeln von Arsenkalium (-natrium) mit Wasser.

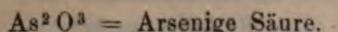
Farbloses Gas von starkem arsenähnlichem Geruch, durch Kälte oder Druck flüssig werdend, dem Ammoniak und Phosphorwasserstoff analog zusammengesetzt. Ist im höchsten Grade giftig. Zersetzt sich schon in schwacher Glühhitze, wobei das Arsen auf Glasflächen als glänzender Spiegel sich niederschlägt. Ist brennbar, und verbrennt mit bläulichweifser Flamme zu Wasser und arseniger Säure, welche als weifser Dampf entweicht.

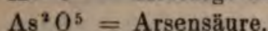
Arsenwasserstoff bildet sich immer, wenn einer Wasserstoffentwicklung eine lösliche Arsenverbindung hinzugefügt wird. Indem man das Gasgemenge durch ein Rohr leitet, welches man an einzelnen Stellen zum Glühen erhitzt, bilden sich Arsenspiegel, und es lassen sich die kleinsten Mengen Arsen dadurch nachweisen (Arsenprobe von Marsh).

Arsenwasserstoff gehört gleich dem Phosphorwasserstoff dem Typus Ammoniak an, und das Arsen ist gleich dem Stickstoff und Phosphor ein dreiwerthiges Element. Dem Arsenwasserstoff entspricht das Arsentrichlorid $AsCl^3$.

Oxyde und Säuren des Arsens.

Nach Analogie des Phosphors bildet das Arsen zwei Säureanhydride


As^2O^3 = Arsenige Säure.


As^2O^5 = Arsensäure.

Arsenige Säure.

Man kennt die eigentliche Säure nicht, sondern nur ihr Anhydrid As^2O^3, welches im Grofsen durch Erhitzen von Arseneisen oder anderen Arsenmetallen bei Luftzutritt gewonnen wird, und die Namen weifser Arsenik, Giftmehl, Hüttenrauch führt.

Dieses Anhydrid, die gewöhnlich sogenannte arsenige Säure, krystallisirt in regulären (oktaedrischen) und in zweigliedrigen Formen, ist also dimorph. Seine Krystalle sind weifs, glänzend und gehen beim Erhitzen unmittelbar in geruchlosen Dampf über. Das V. G. dieses Dampfes ist = 198 (gegen Luft = 13,7). Da nun 1 Mol. As^2O^3 = 150 + 48 = 198 ist, so macht die arsenige Säure eine Ausnahme von der Regel, und ihre Dampfdichte ist doppelt so grofs als sie sein sollte.

Wird sie unter einem verstärkten Druck erhitzt, so schmilzt sie zu einem durchsichtigen Glase; dies ist amorphe arsenige Säure, welche in diesem Zustande schmelzbar ist. Mit der Zeit wird das Glas trübe, milchweifs, ja es zeigt selbst Krystallbildung, so dafs die Säure von selbst in den krystallisirten Zustand übergeht.

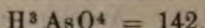
In Wasser ist sie schwer auflöslich; die Auflösung schmeckt metallisch und reagirt schwach sauer. Löst man die amorphe Säure in heifser verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf, so scheidet sie sich beim Abkühlen unter Lichtentwicklung in Krystallen aus.

Von Kohle wird sie zu Arsen reducirt, entwickelt deshalb auf glühenden Kohlen den Geruch des Arsendampfs.

Die arsenige Säure ist zwar eine schwache Säure, aber eines der heftigsten metallischen Gifte. Sie findet Anwendung

zur Darstellung schöner aber verwerflicher grüner Farben (s. Kupfersalze).

Arsensäure.

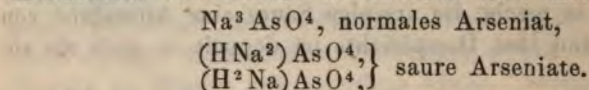


$H^3 AsO^4 = 142.$

Entsteht durch Erhitzen von arseniger Säure mit Salpetersäure. Arsensaure Salze von Kali oder Natron stellt man durch Schmelzen der salpetersauren Alkalien mit arseniger Säure dar.

Aus mehr concentrirter Auflösung krystallisirt ein Hydrat $= 2H^3 AsO^4 + aq$, welches sich bei 100° in die Säure verwandelt, die als ein weifses Pulver erscheint. In stärkerer Hitze tritt Wasser aus, und es bleibt ein festes Anhydrid, $As^2 O^5$, zurück, welches sich beim Glühen in Form von arseniger Säure und Sauerstoff verflüchtigt.

Die Arsensäure ist leichtlöslich in Wasser, stark sauer, und weit weniger giftig als die arsenige Säure. Sie ist trihydrisch, wie die Phosphorsäure, der sie in der Zusammensetzung vollkommen entspricht, und bildet, gleich dieser, drei Reihen von Salzen. So existiren z. B. drei Natronsalze,



$Na^3 AsO^4$, normales Arseniat,

$\left.\begin{matrix}(HNa^2)AsO^4, \\ (H^2Na)AsO^4,\end{matrix}\right\}$ saure Arseniate.

Die arsensauren Salze haben dieselbe Krystallform wie die entsprechenden phosphorsauren, d. h. beide sind isomorph. Auch gegen Silbersalze verhalten sie sich ähnlich; der braune Niederschlag ist stets $Ag^3 AsO^4$.

Ob die Arsensäure durch Austreten von Wasser sich in Säuren verwandeln könne, die der Pyro- und Metaphosphorsäure entsprechen, ist noch nicht ausgemacht.

Sie wird bei der Darstellung der Anilinfarben benutzt, und deshalb jetzt im Grofsen dargestellt.

Schwefelarsen.

Es giebt hier drei Verbindungen, AsS, $As^2 S^3$ und $As^2 S^5$, welche beiden letzteren den Anhydriden der arsenigen und Arsensäure entsprechen.

Das Monosulfid, AsS, findet sich als Mineral von schön rother Farbe, zwei- und eingliedrig krystallisirt, und heifst Realgar. Man stellt es künstlich durch Sublimation aus Schwefelarsenmetallen oder durch Schmelzen von arseniger Säure mit Schwefel als eine braunrothe amorphe Masse (rothes Arsenikglas) dar, welche jedoch oft viel arsenige Säure beigemengt enthält. Das Realgar dient in der Feuerwerkerei, namentlich zum Weifsfeuer.

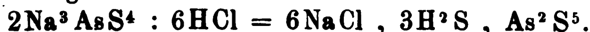
Das Trisulfid, As^2S^3, ist ein gelbes Mineral, heifst Operment (Auripigment, Rauschgelb), wird aus arseniger Säure mit einer gröfseren Menge Schwefel, jedoch nicht frei von jener, erhalten, und bildet dann eine gelbe amorphe Masse (gelbes Arsenikglas). Es fällt als gelber Niederschlag beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Auflösung von arseniger Säure.

Das Pentasulfid, As^2S^5, erhält man, wenn in eine Lösung von nornalem arsensaurem Kali oder Natron Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung geleitet wird, wobei ein entsprechendes Sulfarseniat sich bildet.



$$Na^3AsO^4 : 4H^2S = Na^3AsS^4 , 4H^2O.$$

Auf Zusatz einer Säure fällt das Pentasulfid als gelber Niederschlag.



$$2Na^3AsS^4 : 6HCl = 6NaCl , 3H^2S , As^2S^5.$$

Leitet man Schwefelwasserstoff in die Lösung von Arsensäure oder in die mit einer Säure versetzte Lösung eines arsensauren Salzes, so fällt ein Gemenge von Trisulfid und Schwefel nieder.

Alle drei Verbindungen sind schmelzbar und flüchtig; sie sind brennbar und geben schweflige und arsenige Säure; sie lösen sich in Königswasser, in Alkalien, besonders aber in Schwefelalkalien, wobei sich eigenthümliche Schwefelsalze bilden.

Antimon.

At. = Sb = 122.

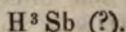
Kommt insbesondere als Schwefelantimon (Antimonglanz) oder in Form manchfacher Schwefelantimonmetalle vor.

Es wird im Grofsen dargestellt entweder durch Rösten des Schwefelantimons und Reduktion des Oxyds mit Kohle und Soda (kohlensaurem Natron), oder durch Schmelzen von jenem mit Eisen, wobei sich Schwefeleisen bildet.

Es ist bläulichweifs, stark metallglänzend und grofsblättrig im Bruch; es krystallisirt in Rhomboedern, gleich denen des Arsens, mit welchem es isomorph ist. Es ist sehr spröde, hat ein V. G. = 6,7, schmilzt leicht (etwa bei 450°) und ist in der Glühhitze flüchtig. An der Luft erhitzt, oxydirt es sich und verbreitet einen weifsen Rauch von antimoniger Säure, verbrennt auch wohl mit bläulichweifser Flamme. Aufgelöst wird es nur von Königswasser.

Das Antimon heifst im Handel Regulus Antimonii, und wird zu gewissen Legirungen (Letternmetall, Britanniametall) benutzt.

Antimonwasserstoff.



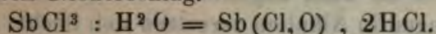
H^3Sb (?).

Man kennt die Verbindung noch nicht im reinen Zustande. Wird Antimonkalium (Antimonzink) mit Chlorwasserstoffsäure, oder wird Natriumamalgam mit Antimonchlorid behandelt, so entwickelt sich ein Gemenge von Wasserstoffgas und Antimonwasserstoffgas. Dasselbe ist der Fall, wenn einer Wasserstoffentwicklung eine Antimonauflösung hinzugefügt wird. Es verbrennt an der Luft unter Bildung weifser Dämpfe von antimoniger Säure. Mit dem Arsenwasserstoff theilt es die Zersetzbarkeit in der Hitze, giebt also an der glühenden Stelle einer Glasröhre einen spiegelnden Absatz von Antimon, der sich von dem Arsenspiegel dadurch unterscheidet, dafs er beim Erhitzen schmilzt, viel weniger flüchtig ist und keinen Geruch verbreitet.

Obgleich die Zusammensetzung des Antimonwasserstoffs nicht bekannt ist, mufs das Antimon, seiner grofsen Analogie mit dem Arsen halber, wie dieses als ein dreiwerthiges Element betrachtet werden. In der That kennt man Verbindungen von 1 At. Antimon mit 3 At. anderer einwerthiger Elemente (Chlor) oder organischer Atomgruppen (Aethyl, Methyl).

Chlorantimon.

Antimontrichlorid, $SbCl^3$, entsteht durch Auflösen von antimoniger Säure oder von Schwefelantimon in Chlorwasserstoffsäure; die Flüssigkeit wird destillirt, und nachdem die überschüssige Säure entfernt ist, geht das Chlorid über und erstarrt zu einer krystallisirten weifsen Masse. Es schmilzt bei 73° und siedet bei 223°. An der Luft raucht es stark, und zerfliefst. In Wasser erhitzt es sich und giebt einen starken weifsen Niederschlag.



$$SbCl^3 : H^2O = Sb(Cl, O) , 2HCl.$$

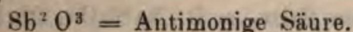
Dieses Oxychlorid, sonst auch als $SbCl^3 + Sb^2O^3$ betrachtet (Algarothpulver), wird durch Kochen mit Wasser zuletzt zu Sb^2O^3 (Anhydrid der antimonigen Säure).

Antimontrichlorid ist ein sehr ätzender Körper und wird als solcher benutzt.

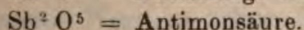
Antimonpentachlorid, $SbCl^5$, entsteht direkt aus Antimon und Chlor unter Feuererscheinung, oder durch Einleiten von Chlor in das geschmolzene Trichlorid. Es ist eine gelbliche stark rauchende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen in Trichlorid und Chlor zerfällt, und mit Wasser einen weifsen Niederschlag von (Pyro)Antimonsäure giebt.

Oxyde und Säuren des Antimons.

Gleich Phosphor und Arsen bildet auch Antimon zwei Säureanhydride,



Sb^2O^3 = Antimonige Säure.



Sb^2O^5 = Antimonsäure.

Antimonige Säure.

Beim Erhitzen des Antimons an der Luft entsteht das Anhydrid der antimonigen Säure, Sb^2O^3, welches sich verflüchtigt und hierbei in zwei Formen, regulär und zweigliedrig, krystallisirt, welche denen der arsenigen Säure gleich sind. As^2O^3 und Sb^2O^3 sind also isodimorph. Auch in der

Natur finden sich beide Formen, die reguläre als Senarmontit, die zweigliedrige als Antimonblüthe (Weifsspiefsglanzerz).

Antimon wird von Salpetersäure leicht oxydirt, aber die antimonige Säure scheidet sich als krystallinisches weifses Pulver ab. Durch längeres Erhitzen und überschüssige Säure verwandelt sie sich zum Theil in Antimonsäure.

Das Anhydrid der antimonigen Säure ist schmelzbar und flüchtig, löst sich nicht in Wasser, jedoch leicht in Chlorwasserstoffsäure auf. Den stärkeren Säuren gegenüber verhält es sich unter dem Einflufs des Wassers wie eine schwache Basis, aber es ist auch zugleich eine schwache Säure, und seine Auflösungen in Alkalien zersetzen sich leicht. Die eigentliche antimonige Säure kennt man nicht.

Es wirkt giftig, in kleiner Menge brechenerregend, und wird in der Medicin in der Form von weinsaurem Antimonigsäure-Kali (Brechweinstein) vielfach angewandt.

Antimonsäure.

Glüht man Antimon mit salpetersaurem Kali, so entsteht antimonsaures Kali, und digerirt man dasselbe mit Salpetersäure, so schlägt sich Antimonsäure nieder, $Sb^2O^5 + 3H^2O$ oder H^3SbO^4, welche bei 175° zu $Sb^2O^5 + H^2O$ oder $HSbO^3$ und bei 275° zum Anhydrid Sb^2O^5 wird.

Antimonpentachlorid wird durch Wasser zersetzt; der weifse Niederschlag soll $Sb^2O^5 + 2H^2O = H^4Sb^2O^7$ sein.

Das zuvor erwähnte antimonsaure Kali ist $= KSbO^3$. Es ist krystallinisch und schwer löslich, und ihm sind die übrigen antimonsauren Salze, z. B. $NaSbO^3$, $MgSb^2O^6$ u. s. w. ähnlich.

Schmilzt man $KSbO^3$ mit HKO, so soll sich ein Salz $= K^4Sb^2O^7$ bilden, welches jedoch durch Wasser wieder in jene beiden zersetzt werde. Indessen soll auch das hierbei entstehende antimonsaure Kali $= H^2K^2Sb^2O^7$ sein, d. h. die Elemente von 1 Mol. Wasser gegen $2KSbO^3$ enthalten, und die krystallisirten Salze sollen überhaupt ihm entsprechend, die Salze $RSbO^3$ und $\overset{II}{R}Sb^2O^6$ aber amorph sein.

Diese Angaben bedürfen noch der Bestätigung. Man hat

darauf die Annahme von Säuremodifikationen gegründet, analog denen der Phosphorsäure,

$HSbO^3$ = Metaantimonsäure.
$KSbO^3$ —
$H^4Sb^2O^7$ = Pyroantimonsäure.
$K^4Sb^2O^7$ = normales
$H^2K^2Sb^2O^7$ = saures Salz.

Indessen kennt man die Salze, welche H^3SbO^4 entsprechen würden, nicht.

Das Anhydrid Sb^2O^5 ist ein gelbliches Pulver, welches beim Glühen in Sauerstoff und eine weiſse Verbindung SbO^2 = $Sb^2O^3 + Sb^2O^5$ zerfällt.

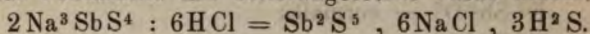
Schwefelantimon.

Antimontrisulfid, Sb^2S^3, kommt krystallisirt als Antimonglanz vor. Aus der Gebirgsart ausgeschmolzen, wird es in strahligen grauen Massen in den Handel gebracht und heiſst Antimonium crudum. Es giebt ein schwarzes Pulver, hat ein V. G. = 4,6 und leitet die Elektricität. Durch Schmelzen und rasches Abkühlen wird es amorph, giebt dann ein braunes Pulver, hat ein V. G. = 4,28 und ist ein Nichtleiter. Fein zertheilt, und daher von orangerother Farbe, erhält man das amorphe durch Fällung der Auflösung von antimoniger Säure mittelst Schwefelwasserstoff.

Das Schwefelantimon ist schmelzbar, in starker Hitze flüchtig, oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft und löst sich in Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Trichlorid auf. Von Wasserstoff und von Eisen wird es beim Schmelzen zu Antimon reducirt Es löst sich in den Schwefelalkalien auf trocknem und nassem Wege zu gelben Schwefelsalzen auf, und wird aus deren Lösung durch Säuren gefällt. Auch in Alkalien und kohlensauren Alkalien löst es sich beim Kochen auf; eine solche Auflösung enthält aber neben Schwefelantimonkalium auch antimonigsaures Kali; beim Erkalten scheidet sich ein Theil Schwefelantimon (Mineralkermes) gemengt mit antimoniger Säure, wieder ab.

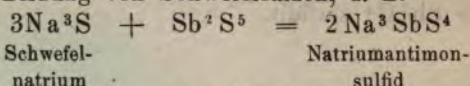
Antimonpentasulfid, Sb^2S^5, als officinelles Präparat Goldschwefel (Sulfur auratum) genannt. Behandelt man das

vorige mit Schwefel und einem Alkali (auf trocknem oder nassem Wege), so entsteht ein Schwefelsalz, z. B. Na^3SbS^4, welches, mit Wasser verbunden, krystallisirt werden kann. Setzt man zur Auflösung desselben eine Säure, so schlägt sich das Pentasulfid mit hellorangerother Farbe nieder.



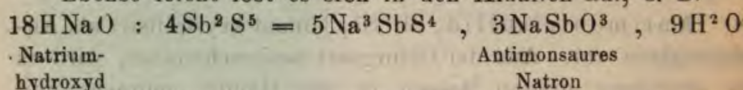
$$2Na^3SbS^4 : 6HCl = Sb^2S^5 , 6NaCl , 3H^2S.$$

Es ist dem amorphen Trisulfid sehr ähnlich, zerfällt in der Hitze in dieses und Schwefel, und hinterläſst beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Trichlorid $\frac{2}{5}$ seines Schwefels. Es ist leicht auflöslich in Schwefelalkalien, unter Bildung von Schwefelsalzen, z. B.



$$\underset{\text{Schwefel-natrium}}{3Na^3S} + Sb^2S^5 = \underset{\text{Natriumantimon-sulfid}}{2Na^3SbS^4}$$

Ebenso leicht löst es sich in den Alkalien auf, z. B.



$$\underset{\text{Natrium-hydroxyd}}{18HNaO} : 4Sb^2S^5 = 5Na^3SbS^4 , \underset{\text{Antimonsaures Natron}}{3NaSbO^3} , 9H^2O$$

Säuren scheiden aus einer solchen Auflösung die ganze Menge des Pentasulfids wieder ab.

Wismuth.

At. = Bi = 208.

Findet sich im freien Zustande (gediegen Wismuth) und wird aus dem umgebenden Gestein ausgeschmolzen (gesaigert).

Ein röthlichweiſses, groſsblättriges, starkglänzendes Metall, in der Krystallform mit dem Antimon und Arsen übereinstimmend (isomorph mit ihnen), spröde; V. G. = 9,8. Es gehört zu den leichtflüssigsten Metallen (Schmelzpunkt 265°) und ist in hoher Temperatur flüchtig. Es löst sich am besten in Salpetersäure auf.

Eine Verbindung mit Wasserstoff ist nicht bekannt.

Wismuthtrichlorid, $BiCl^3$, stimmt in der Bildung und den Eigenschaften, auch dem Verhalten gegen Wasser vollkommen mit dem Antimonchlorid überein.

Schmilzt man Wismuth bei Luftzutritt, so verwandelt es sich in Wismuthoxyd. Dasselbe erhält man durch Glühen

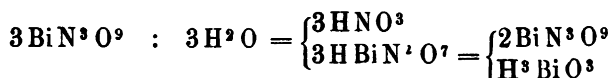
von salpetersaurem Wismuth. Ein gelbes Pulver, welches in der Hitze schmilzt, durch Kohle oder Wasserstoff leicht reducirt wird, und aus 2 At. Wismuth und 3 At. Sauerstoff $= Bi^2O^3$ besteht. Es ist das Anhydrid des Wismuthhydroxyds, H^3BiO^3, welches weiſs ist, und aus Wismuthsalzen durch starke Basen erhalten wird. Durch Erhitzen zerfällt es in das Anhydrid und Wasser. Es ist eine trihydrische Basis.

Löst man Wismuth in Salpetersäure auf, so krystallisirt salpetersaures Wismuth, BiN^3O^9, entsprechend 3 Mol. Salpetersäure.



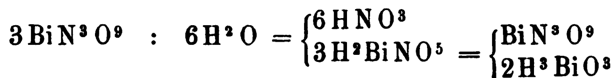
$$\left.\begin{matrix} H^3 \\ 3NO^2 \end{matrix}\right\} O^3 \qquad \left.\begin{matrix} Bi \\ 3NO^2 \end{matrix}\right\} O^3$$

Die durchsichtigen Krystalle werden durch Wasser zersetzt, indem Salpetersäure frei wird, und ein weiſser Niederschlag, basisch salpetersaures Wismuth, sich bildet, welches um so weniger Säure enthält, je gröſser die Menge des Wassers ist. Z. B.



$$3BiN^3O^9 \ : \ 3H^2O = \begin{cases} 3HNO^3 \\ 3HBiN^2O^7 \end{cases} = \begin{cases} 2BiN^3O^9 \\ H^3BiO^3 \end{cases}$$

Oder:



$$3BiN^3O^9 \ : \ 6H^2O = \begin{cases} 6HNO^3 \\ 3H^2BiNO^5 \end{cases} = \begin{cases} BiN^3O^9 \\ 2H^3BiO^3 \end{cases}$$

Durch reducirende Einflüsse, insbesondere durch Zinnoxydul, wird das Wismuthoxyd zu Wismuthoxydul, BiO, ersteres aber zu Zinnsäure. Das Oxydul ist grau und zerfällt durch Säuren in Wismuth und Wismuthoxyd.

Andererseits verwandelt sich Wismuthoxyd unter dem Einfluſs des Chlors oder der unterchlorigen Säure und bei Gegenwart von Kali in eine rothe Wismuthsäure, welche als Anhydrid Bi^2O^5 ist. Letzteres verliert beim Erhitzen Sauerstoff und geht in eine braune Verbindung, BiO^2, über, welche analog der entsprechenden Antimonverbindung als Bi^2O^3, Bi^2O^5 zu betrachten ist.

Schwefelwismuth, Bi^2S^3, kommt als Wismuthglanz vor, entsteht beim Zusammenschmelzen beider Körper oder

durch Fällung einer Wismuthlösung durch Schwefelwasserstoff. Auch BiS läſst sich darstellen.

Das metallische Wismuth wird für leicht schmelzbare Metalllegirungen (Clichirmetall) benutzt, das Oxyd ist ein Bestandtheil gewisser Schmelzflüsse bei der Glas- und Porzellanmalerei.

Wismuth und Antimon sind isomorph an sich und in ihren Verbindungen (z. B. Antimonglanz und Wismuthglanz); $SbCl^3$ und $BiCl^3$ sind einander höchst ähnlich; die Anhydride Sb^2O^3 und Bi^2O^3 stimmen in ihren Eigenschaften sehr überein, und Sb^2O^5 wiederholt sich in Bi^2O^5.

Kohlenstoff.

At. = C = 12.

Ein sehr verbreitetes Element; kommt frei vor als Diamant und Graphit, weit häufiger aber als Kohlensäure und als wesentlicher Bestandtheil aller organischen Körper und der ihrer fossilen Ueberreste (Braun- und Steinkohlen).

Der natürlich vorkommende freie Kohlenstoff ist krystallisirt, erscheint aber in zwei Formen (ist dimorph) von sehr verschiedenen physikalischen Eigenschaften:

1. Der Diamant ist Kohlenstoff in den Formen des regulären Systems, spaltet nach dem Oktaeder, besitzt starken Glanz, starke Lichtbrechung, ist durchsichtig, farblos oder verschieden gefärbt, hat ein V. G. = 3,5 und ist der härteste Körper. Er ist ein Nichtleiter der Elektricität, und wird als werthvoller Edelstein, in kleinen Splittern zum Schneiden und Ritzen des Glases und als Pulver bei seinem eigenen Schleifen gebraucht.

2. Graphit (Reiſsblei), ein in sechsgliedrigen Formen krystallisirter, blättrig spaltbarer, schwarzer, metallglänzender, weicher und undurchsichtiger Kohlenstoff, dessen V. G. = 2,3, und der ein Elektricitätsleiter ist. Aus geschmolzenem kohlenstoffreichem Eisen (Roheisen) scheidet sich beim Abkühlen ein Theil Kohlenstoff als künstlicher Graphit (Hohofengraphit) aus; solches Eisen heiſst graues Roheisen, und

hinterläfst ihn beim Auflösen in Säuren. Der natürliche Graphit dient zu Bleistiften, Schmelztigeln u. s. w.

Der Kohlenstoff ist unschmelzbar und nicht flüchtig in der erreichbar höchsten Temperatur. Beim Zutritt der Luft verbrennt er zu Kohlensäure, doch erfolgt die Verbrennung des Graphits und Diamants erst in starker Hitze und am besten in reinem Sauerstoff. Dabei hinterläfst der Diamant nichts, er ist reinster Kohlenstoff; der Graphit aber gewöhnlich etwas Eisenoxyd, Kieselsäure u. s. w. Aufser dem geschmolzenen Eisen kennt man kein Lösungsmittel für Kohlenstoff.

Zersetzt man gasförmige Kohlenstoffverbindungen, so scheidet sich der Kohlenstoff stets amorph (als Rufs) aus. Hierher gehören der Kienrufs und ähnliche Körper, die aber oft nicht rein sind. Erhitzt man organische, d. h. kohlenstoffhaltige Substanzen bei Luftausschlufs (trockene Destillation), so bleibt eine gewisse Menge ihres Kohlenstoffs als amorphe Kohle zurück, daher dieser Vorgang auch Verkohlung genannt wird. Auf diese Art erhält man Holzkohle aus Holz, Koak aus Stein- oder Braunkohlen. Da aber Holz, Steinkohle u. s. w. stets und wesentlich unorganische Körper (Kali, Kalk, Kieselsäure u. s. w.) enthalten, welche bei ihrem Verbrennen als Asche und natürlich auch in der Kohle zurückbleiben, so ist die Kohle aus jenen Stoffen nicht rein; Kohle aus reinen organischen Verbindungen von C, H und O (z. B. Zuckerkohle) ist frei davon. Aber selbst diese amorphe Kohle ist kein reiner Kohlenstoff, weil sie noch etwas Sauerstoff und Wasserstoff, Thierkohle (z. B. Blutkohle), auch Stickstoff enthält, welche selbst durch langes und heftiges Ausglühen nicht vollständig zu entfernen sind.

Wenn der organische Körper bei seiner Verkohlung nicht schmilzt, so behält die Kohle seine Struktur, so beim Holz und den mageren Steinkohlen; schmilzt er aber, wie z. B. Zucker, fette Steinkohle (Backkohle), so bildet die Kohle eine schwammige, oft metallglänzende lockere Masse.

Eine wichtige physikalische Eigenschaft der amorphen Kohle ist ihre Fähigkeit, Gase und Dämpfe zu absorbiren und zu verdichten, wodurch sie sogar zu einem Mittel wird, Gasgemenge selbst unter Explosion zu verbinden. In Folge

dieser Eigenschaft enthält sie für gewöhnlich Luft und Wasserdampf in ihren Poren verdichtet.

Eine andere physikalische Eigenschaft (Oberflächen-Anziehung) der Kohle ist die, gewisse Stoffe aus Flüssigkeiten anzuziehen, insbesondere Farbstoffe, riechende und faulende Substanzen; diese Anziehung, welche selbst schwächere chemische Verbindungen zersetzt, macht die Kohle fähig, Flüssigkeiten zu klären und zu entfärben, trübes riechendes Wasser trinkbar zu machen,*) Branntwein zu entfuseln, Fleisch aufzubewahren u. s. w. Sehr wichtig ist die Knochenkohle (Beinschwarz) zur Entfärbung der Zuckerauflösungen.

Die amorphe Kohle theilt sonst die chemischen Eigenschaften des Kohlenstoffs; je feiner sie vertheilt, je lockerer sie ist, um so leichter ist sie entzündlich (Zunder), während Holzkohle und Koak, wenn sie lange im Glühen erhalten worden, sehr dicht werden, und dann schwer brennbar sind. Gewöhnliche Pflanzen- und Thierkohle hinterläſst beim Verbrennen Asche, Knochenkohle (d. h. in verschlossenen Gefässen verkohlte Knochen), hinterläſst Knochenasche (phosphor- und kohlensauren Kalk).

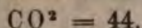
Auſser dem Wasserstoff und Sauerstoff giebt es kein Element, dessen Verbindungen zahlreicher wären, als der Kohlenstoff. Fast alle diese Verbindungen sind sogenannte organische, d. h. sie sind es, welche den Thier- und Pflanzenorganismus zusammensetzen; sie heiſsen organisch ihres Vorkommens wegen. Aus ihnen entstehen durch manchfache Reaktionen zahllose andere Kohlenstoffverbindungen, welche ihrer Abstammung wegen gleichfalls organische heiſsen. Es ist für jetzt nothwendig, alle diese Körper einen besonderen Abschnitt der Chemie, die organische, bilden zu lassen, und ihr Studium erst dann zu beginnen, wenn man die wichtigsten übrigen Körper, die Grundlage der unorganischen Chemie, kennt, obgleich die wissenschaftliche Betrachtung und Erforschung aller auf den nämlichen Grundlagen beruht.

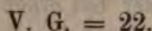
---

*) Das Trinkwasser wird auf Schiffen in Fässern aufbewahrt, welche innen verkohlt sind.

Oxyde des Kohlenstoffs.

Kohlensäure.


$CO^2 = 44.$


V. G. = 22.

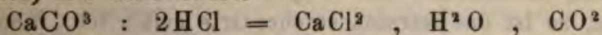
Wenn Kohlenstoff in irgend einer Form (krystallisirt oder amorph) verbrennt, so bildet sich Kohlensäure. Sie entsteht mithin beim Verbrennen organischer Körper überhaupt, gleichwie bei deren Fäulnifs und beim Athmungsprocefs.

In sehr grofser Menge entwickelt sich Kohlensäure an unzähligen Stellen aus dem Erdinnern, oft für sich, oft mit Quellen gemeinsam ausströmend (Kohlensäuerlinge).

Hieraus folgt, dafs alle Gewässer der Erde und dafs die Luft selbst Kohlensäure enthalten.

Unermefslich grofs ist die Masse des kohlensauren Kalks, der ganze Gebirge bildet, theils für sich als Kalkstein, theils mit kohlensaurer Magnesia als Dolomit.

Um Kohlensäure rein darzustellen, zersetzt man ein kohlensaures Salz, z. B. kohlensauren Kalk (am besten weifsen Marmor) mit einer Säure.


$$\underset{\text{Kohlensaurer Kalk}}{CaCO^3} : 2HCl = \underset{\text{Chlorcalcium}}{CaCl^2} , H^2O , CO^2$$

Farbloses Gas von stechend säuerlichem Geruch und Geschmack, 22mal schwerer als Wasserstoff, $1\frac{1}{2}$ mal schwerer als Luft (V. G. = 1,52).

Durch eine Compressionspumpe auf $\frac{1}{36}$ seines Volums (bei 0°) zusammengedrückt, wird das Kohlensäuregas flüssig; es ist in diesem Zustande leichter als Wasser. Strömt solche flüssige Kohlensäure in die Luft aus, so wird ein Theil gasförmig, ein anderer in Folge der Wärmebindung fest. Sie bildet dann einen weifsen schneeähnlichen Körper, der langsamer verdunstet, und, mit Alkohol oder Aether gemischt, die kräftigste Kältemischung darstellt.

Wenn 1 Vol. Sauerstoffgas durch Verbrennung von eingeschlossenem Kohlenstoff sich in Kohlensäure verwandelt, so bleibt der Raum unverändert. 1 Vol. Kohlensäure enthält mithin 1 Vol. Sauerstoff (3 Gth. Kohlenstoff haben sich mit 8 Gth. Sauerstoff verbunden).

1 Vol. Wasser löst nahezu 1 Vol. Kohlensäure (unter dem gewöhnlicheu Luftdruck) auf. Unter dem Druck von 2, 3 . . . n Atmosphären ist die aufgelöste Menge auch 1 Vol., allein dasselbe hat das 2, 3 . . . nfache Gewicht von jenem. Kohlensäurehaltiges Wasser hat einen angenehmen Geschmack, und reagirt sauer. Unter stärkerem Druck mit Kohlensäure gesättigt, verliert es beim Aufhören des Drucks den Ueberschufs des Gases unter Schäumen (Moussiren), und auch der Rest dunstet beim Stehen an der Luft grofsentheils ab. Solche unter stärkerem Druck entstandene Auflösungen von Kohlensäure sind die natürlichen Kohlensäuerlinge (Selters, Fachingen, Driburg, Bilin etc.), und die durch Gährung bereiteten Schaumweine (Champagner) und manche Biere; durch Einpressen von Kohlensäure in Wasser, ohne oder mit Zusatz von Salzen, in Limonade, stellt man Soda- und Selterswasser, moussirende Limonade u. s. w. dar.

Kohlensäure verlöscht brennende Körper und führt, in gröfserer Menge eingeathmet, schnell Erstickung herbei. Da sie sich in Bergwerken, Höhlen, Brunnen, aus der Tiefe hervordringend, oder in Kellern, in denen Wein, Bier, Maische gähren, ansammelt, und wegen ihrer Schwere längere Zeit erhält, so ist das Betreten solcher Orte gefährlich. Man sucht sie, wenn nöthig, durch Luftzug oder in Kalkmilch getauchte Strohbündel zu beseitigen.

Aus kohlensauren Salzen wird sie auf Zusatz von Säuren frei und entweicht als Gas, wodurch ein Aufbrausen (Effervescenz) entsteht. Leitet man sie in Kalk- oder Barytwasser, so entsteht ein weifser Niederschlag von kohlensaurem Kalk oder Baryt.

Auf diese Art findet man leicht, dafs die Luft Kohlensäure enthält, bestimmt aber ihre Menge genauer dadurch, dafs man ein bestimmtes Luftvolum durch ein Gefäfs mit Kalilauge leitet und die Gewichtszunahme derselben ermittelt.

Die Kohlensäure ist eigentlich das Anhydrid einer Säure; sie hat auch keine Wirkung auf die Oxyde (die Anhydride der Basen); aber mit Basen bildet sie kohlensaure Salze. Während sie z. B. von Kalk (trocknem gebranntem Kalk), CaO, nicht aufgenommen wird, entsteht bei Anwendung des

Calciumhydroxyds, der Basis, kohlensaurer Kalk unter Bildung von Wasser.



$$H^2CaO^2 : CO^2 = CaCO^3 , H^2O$$

Calciumhydroxyd — Kohlensaurer Kalk

Die wahre Kohlensäure, eine bis jetzt hypothetische Verbindung, mufs also = H^2CO^3 sein, und 2 At. Wasserstoff müssen in den Salzen durch Metall ersetzt sein.

Die Atomgruppe CO, als Vertreterin von H^2, ist demnach zweiwerthig.

Kohlenoxyd.

CO = 28.

V. G. = 14.

Wenn Kohlensäure mit glühender Kohle in Berührung kommt, so verwandelt sie sich in Kohlenoxydgas.



$$CO^2 + C = 2CO.$$

Wird Oxalsäure, eine organische Säure, erhitzt, so entwickeln sich Kohlensäure und Kohlenoxydgas.



$$H^2C^2O^4 = CO , CO^2 , H^2O$$

Oxalsäure

Dasselbe erfolgt beim Erhitzen von Oxalsäure mit Schwefelsäure, welche das Wasser aufnimmt. Die Kohlensäure wird entfernt, wenn man das Gasgemenge durch Kalkmilch (oder Kalilauge) leitet.

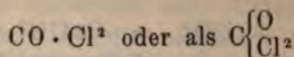
Auch bei der Reduktion von Metalloxyden mit Kohle in der Hitze bildet sich Kohlenoxyd.

Farbloses, permanentes Gas ohne Geruch; V. G. genau gleich dem des Stickgases und des Aethylens. Verbrennt mit blauer Flamme, wobei 1 Vol. des Gases ½ Vol. Sauerstoff verbraucht, und 1 Vol. Kohlensäure bildet. Mithin enthält 1 Vol. Kohlenoxyd ½ Vol. Sauerstoff. Diese Verbrennung beobachtet man in Oefen jeder Art, weil die durchs Verbrennen der Kohle entstandene Kohlensäure sich durch die Masse der glühenden Kohlen in Kohlenoxydgas verwandelt, welches durch die eindringende Luft wiederum zu Kohlensäure verbrennt.

Es wirkt, in kleiner Menge eingeathmet, erstickend.

Mit Chlor giebt es im Sonnenlicht eine gasförmige Ver-

bindung, Carbonylchlorid (Chlorkohlenoxyd, Phosgengas), welches als



$$CO \cdot Cl^2 \text{ oder als } C\begin{cases}O\\Cl^2\end{cases}$$

betrachtet werden kann, und mit Wasser Chlorwasserstoff- und Kohlensäure bildet.

Kohlenwasserstoffe.

Der Kohlenstoff ist ein vierwerthiges Element, d. h. er verbindet sich mit 4 At. Wasserstoff zu einer gesättigten Verbindung. Obwohl diese gleich allen Kohlenstoffverbindungen eigentlich der organischen Chemie angehört, so ist es doch zweckmäfsig, einige der wichtigsten und einfachsten Kohlenstoffverbindungen schon hier zu erwähnen.

Die Zahl der Kohlenwasserstoffe ist grofs, weil es solche giebt, deren Mol. mehr als 1 At. Kohlenstoff enthält; sie sind gesättigte Verbindungen, wenn sie der Formel $C^n H^{2n+2}$ entsprechen.

Wir führen hier nur ein Glied der Reihe $C^n H^{2n+2}$, nämlich das Sumpfgas, CH^4, und eines der Reihe $C^n H^{2n}$, nämlich das Aethylen, $C^2 H^4$ an, ohne auf deren nähere Beziehungen zu anderen organischen Verbindungen einzugehen.

Sumpfgas, $CH^4 = 16$. Bildet sich bei der trocknen Destillation und der Fäulnifs organischer Körper. Mithin ist es ein Gemengtheil der Gase, welche bei der Destillation von Holz und von Steinkohlen entstehen, gleichwie es in Sümpfen, Kloaken u. s. w. sich häufig in Blasen entwickelt. In manchen Steinkohlenflötzen ist es in Spalten eingeschlossen, und dringt beim Anhauen derselben mit Gewalt hervor, daher sein Name Grubengas.*) An einzelnen Orten strömt es, oft begleitet von flüssigen Kohlenwasserstoffen (Steinöl) aus der Tiefe (die heiligen Feuer von Baku).

Permanentes farb- und geruchloses Gas, kaum löslich in Wasser; V. G. = 8 (gegen Luft = 0,55). Es brennt mit bläulicher Flamme, und zwar erfordert 1 Vol. des Gases 2 Vol.

---

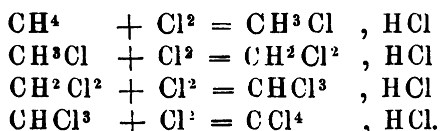
*) Findet sich auch in manchem Steinsalz (Knistersalz).

Sauerstoffgas zur vollständigen Verbrennung, 2 Vol. Wasserdampf und 1 Vol. Kohlensäure bildend. Mithin enthält 1 Vol. Sumpfgas 2 Vol. Wasserstoffgas. Die Verbrennung des Gemenges von Sumpfgas und Sauerstoff geschieht auch durch den elektrischen Funken und ist von einer starken Detonation begleitet, welche, obgleich schwächer, auch erfolgt, wenn ein Gemenge von Gas und Luft mit einem brennenden Körper in Berührung kommt. Noch immer geschehen aus diesem Grunde in Steinkohlengruben Unglücksfälle, wiewohl die Sicherheitslampe (s. Verbrennung) dagegen schützt.

Das Sumpfgas ist eine sehr beständige Verbindung, hohe Temperaturen zersetzen es nur zum kleinsten Theil, allein wiederholte starke elektrische Funken zuletzt vollständig.

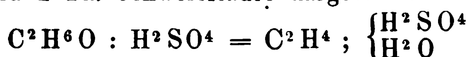
Chlor und Sumpfgas wirken im Dunkeln nicht auf einander, wohl aber am Licht, zuweilen unter Explosion.

Es gelingt, den Wasserstoff successiv durch Chlor zu ersetzen:



$$CH^4 + Cl^2 = CH^3Cl \;,\; HCl$$
$$CH^3Cl + Cl^2 = CH^2Cl^2 \;,\; HCl$$
$$CH^2Cl^2 + Cl^2 = CHCl^3 \;,\; HCl$$
$$CHCl^3 + Cl^2 = CCl^4 \;,\; HCl.$$

Aethylen, $C^2H^4 = 28$. Bildet sich bei der trockenen Destillation kohlenstoffreicher organischer Körper, z. B. der Fette, Harze, der fetten Steinkohlen (Backkohlen) neben dem vorigen, und wird durch Erhitzen eines Gemisches von 1 Th. Alkohol und 4 Th. Schwefelsäure dargestellt.



$$\underset{\text{Alkohol}}{C^2H^6O} : H^2SO^4 = C^2H^4 \; ; \begin{cases} H^2SO^4 \\ H^2O \end{cases}$$

Farbloses Gas von schwachem Geruch; V. G. = 14 (genau so schwer wie Stickgas und Kohlenoxyd, gegen Luft = 0,97), wenig löslich in Wasser, mehr in Alkohol und anderen organischen Flüssigkeiten, in Kochsalzlösung u. s. w.*) Läfst sich durch starken Druck und in hohen Kältegraden zu einer Flüssigkeit verdichten. Es ist brennbar mit leuchtender Flamme, und setzt bei ungenügendem Zutritt von Sauertoff

---

*) Auch von rauchender Schwefelsäure wird es absorbirt, und dadurch von Sumpfgas und anderen Gasen getrennt.

Kohle (Rufs) ab. 1 Vol. bedarf zur vollständigen Verbrennung 3 Vol. Sauerstoffgas, und bildet 2 Vol. Wasserdampf und 2 Vol. Kohlensäure. Folglich enthält 1 Vol. des Gases gleich dem vorigen 2 Vol. Wasserstoffgas (welche mit doppelt so viel Kohlenstoff verbunden sind als im Sumpfgas). Ein Gemenge des Gases mit Sauerstoff oder Luft detonirt beim Verbrennen noch stärker als jenes.

In der Glühhitze zerfällt das Aethylen in Sumpfgas und Kohle, welche sich an den Gefäfswänden absetzt.

Chlor wirkt ähnlich auf Aethylen wie auf Sumpfgas, namentlich aber vereinigen sich gleiche Vol. beider Gase am Licht zu einer in Wasser unlöslichen Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Dieses Verhalten gab dem Aethylen früher den Namen ölbildendes Gas (Elayl). Ein Gemenge von 1 Vol. Aethylen und 2 Vol. Chlorgas verbrennt beim Anzünden mit dunkelrothem Feuer, wobei Chlorwasserstoff gebildet und Kohle als Rufs abgeschieden wird.

In dem zur Beleuchtung dienenden Gasgemenge (Leuchtgas), welches durch Destillation von Steinkohlen, Fetten, Harzen, selbst Holz gewonnen wird, ist das Aethylen ein wichtiger Gemengtheil, weil es die Leuchtkraft der Flamme bedingt.

Häufig ist es von noch kohlenstoffreichen Verbindungen begleitet, wie z. B. von Acetylen C^2H^2 und Benzol C^6H^6, welche an der Leuchtkraft der Flamme wesentlich Theil nehmen.

Chlorkohlenstoff. Die betreffenden Verbindungen gehören zu den organischen.

Schwefelkohlenstoff.

$CS^2 = 76$.

Gas-V. G. = 38.

Man leitet Schwefeldämpfe über stark glühende Kohle, und kühlt das gasförmige Produkt ab.

Farblose, dünne, stark lichtbrechende, durchdringend riechende Flüssigkeit, deren V. G. = 1,27, Siedepunkt = 48° ist. Unlöslich in Wasser, unter welchem man sie aufbewahrt.

hr leicht brennbar mit blauer Flamme und unter Bildung r Anhydride von Kohlensäure und schwefliger Säure. Der enso leicht entzündliche Dampf dieser flüchtigen Verbin-ng ($2\frac{2}{3}$ mal schwerer als Luft) bildet mit 4 Vol. Sauerstoff n sehr heftig detonirendes Knallgas, bei dessen Verbren-ung 2 Vol. Kohlensäure und 2 Vol. schweflige Säure entste-en; 1 Vol. enthält also 1 Vol. Schwefelgas.

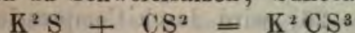
Schwefelkohlenstoff löst Brom, Jod, Schwefel, Phosphor, anche organische Verbindungen, z. B. Fette, auf, erweicht autschuk, und dient derartigen Zwecken, wird aber durch as Einathmen seiner Dämpfe schädlich.

Es entsprechen sich:

CS^2 und H^4S^2 = 2 Mol. Schwefelwasserstoff,

CO^2 und H^4S^2 = 2 „ Wasser.

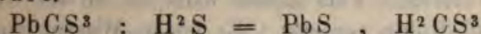
Schwefelkohlenstoff verbindet sich mit elektropositiven chwefelmetallen zu Schwefelsalzen, Sulfocarbonate genannt.



$$K^2S + CS^2 = K^2CS^3$$

Schwefelkalium — Kaliumsulfo-carbonat

Aus solchen löslichen Salzen erhält man durch Fällung nit Metallsalzen unlösliche Sulfocarbonate. Zerlegt man das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff, so erhält man die Sulfo-arbonsäure.



$$PbCS^3 : H^2S = PbS , H^2CS^3$$

Sulfocarbons. Blei — Sulfocarbonsäure

Dies ist mithin die der Kohlensäure entsprechende Säure ener Salze.

Kohlenoxysulfid CSO, auf verschiedene Art aus CS^2, . B. durch die Einwirkung von SO^3 entstehend, ist bei ge-öhnlicher Temperatur gasförmig.

Kohlenstoff und Stickstoff.
Cyan.

Wenn sich ein vierwerthiges Atom Kohlenstoff an ein reiwerthiges Atom Stickstoff lagert, so entsteht die Atom-ruppe Cyan, welche eine Verwandtschaftseinheit frei hat, lso einwerthig ist. Das Cyan ist ein zusammengesetz-

tes Radikal, dessen Atom (die kleinste in Verbindungen ein-tretende Menge) = CN = 26,*) dessen Mol. (die kleinst Menge im freien Zustande) = C^2N^2 = $(CN)^2$ = Cy^2 = 52 is

Kohlenstoff und Stickstoff verbinden sich nur bei Gegen wart gewisser Metalle, wie Kalium oder Natrium, in der Glüh hitze, wobei Cyankalium oder Cyannatrium entsteht. Di geschieht z. B., wenn ein Gemenge von kohlensaurem Ka und Kohle in Stickgas geglüht wird. Auf solche Art entste Cyankalium auch in den Eisenhohöfen. Für technische Zweck wird Potasche, d. h. unreines kohlensaures Kali, mit stick stoffhaltigen organischen Stoffen oder deren (stickstoffhaltige Kohle in der Glühhitze geschmolzen, und das entstande Cyankalium in Kaliumeisencyanür (Blutlaugensalz) verwande

Erhitzt man Cyanquecksilber, so zerfällt es in Quecksi ber und Cyan, welches gasförmig entweicht.

Cyan ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem heftig Geruch; V. G. = 26; wird durch Compression auf $\frac{1}{5}$ sein Volums oder durch Abkühlen bis − 18° flüssig und bei − 4 fest. Es ist brennbar mit violetrother Flamme; 1 Vol. d Gases giebt mit 2 Vol Sauerstoffgas 1 Vol. Stickgas und 2 V Kohlensäure. 1 Vol. Cyangas enthält also 1 Vol. Stickg Dasselbe Resultat erhält man, wenn man es über glühend Kupferoxyd leitet. Vom Eisen wird es in der Glühhitze Stickgas und Kohle zersetzt. Es ist in Wasser ziemlich lö lich, aber die Lösung wird bald braun, und es bilden si eigenthümliche organische Verbindungen.

Als einwerthiges elektronegatives Radikal hat das Cy die grösste Analogie mit dem Chlor. Mit 1 At. Wasserst bildet es die **Cyanwasserstoffsäure**, HCy, welche, glei den übrigen Cyanverbindungen, weiterhin unter den orga schen abgehandelt wird.

Anhang.

Der Verbrennungsprocefs.

Jeder chemische Procefs, welcher mit einer Entwicklu von Licht und Wärme verbunden ist, ist im Allgemein

*) gewöhnlich Cy geschrieben.

ein Verbrennungsprocefs. Wenn Kalium oder Antimon in Chlor, Kupfer in Schwefeldampf sich unter einer Feuererscheinung verbinden, so verbrennen diese Metalle. Im engeren Sinne jedoch heifst Verbrennung die unter Licht- und Wärmeentwicklung erfolgende Verbindung eines Körpers mit Sauerstoff; die Verbrennung ist dann ein Oxydationsprocefs, und dieser Art ist die Verbrennung in der Luft.

Die meisten Körper verbinden sich erst in höherer Temperatur mit dem Sauerstoff; sie müssen also zuvörderst erhitzt werden, was gewöhnlich durch Berührung mit einem brennenden (oder glühenden) Körper geschieht (Wasserstoff, Schwefel, Phosphor, Kohle). Eisen verbrennt in der Luft mit Funkensprühen, wenn es vorher zum Weifsglühen erhitzt wurde. Je feiner zertheilt aber ein Körper ist, um so leichter ist er brennbar, d. h. um so niedriger ist die Temperatur, bei welcher die Verbindung mit Sauerstoff erfolgt. Eisenpulver, an einem Magnet locker angehängt, verbrennt bei Berührung mit einer Lichtflamme; sehr poröse Kohle (Zunder) erglüht durch einen Funken; ja unter Umständen sind solche fein zertheilte Körper selbstentzündlich (pyrophorisch), wie Eisen, aus Eisenoxyd durch Wasserstoff reducirt, feines Kohlenpulver, fein zertheilter Phosphor.

Bei einem brennenden Körper erhitzen die brennenden Theile die nächstliegenden, und so setzt sich die Verbrennung fort. Degegen verlöscht ein brennender Körper, wenn man ihm die nöthige Wärme entzieht (glühende Kohle auf einem Metall als gutem Wärmeleiter), was am häufigsten durch Uebergiefsen mit kaltem Wasser geschieht; er verlöscht aber auch, wenn man den weiteren Zutritt des Sauerstoffs abhält (Bedecken mit Sand oder Erde) oder ihn in eine Gasart bringt, welche zum Verbrennen untauglich ist (Stickgas, Kohlensäure, schweflige Säure).

Manche Körper verbrennen mit Flamme, andere ohne Flamme. Ist der Körper selbst gasförmig, oder verwandelt er sich bei der Verbrennungstemperatur in Gas (Dampf), oder ist das Verbrennungsprodukt gasförmig, so entsteht eine Flamme. Flamme ist also glühendes Gas. Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff sind Gase, Schwefel, Phosphor, Zink werden beim Verbrennen gasförmig; sie verbrennen also

tes Radika ... aungsprodukt Eise
tretende M... verbrennt das Eis
Menge in ..

Koh... sind Kohlenstoff (Hol
wart ge... Gase, d. h. Gemenge v
hitze... twas Wasserstoff (Leuch
geschi... es sind organische Ve
und K... stoff und Sauerstoff (Hol
Cya... wie Oel, Talg, Steari
wi... s. w.). In neuerer Z
st... lenwasserstoffe als Leuc
K... Petroleum, Theeröle un
C... s. w.).

Kohlenwasserstoffe verwande
Gas oder Dampf, welcher dur
Kohlensäure und Wasser v
versteht sich dies von selb
sauerstoffhaltigen Brennma
Fett), welche an sich nic
tze zersetzt, entwickeln bren
welche in der Flamme v
bei dem an sich flüchtig
Sauerstoff an der Verbrennu
Steinkohle, Fett als solc
bildenden brennbaren Z
der Kerzen und Lampen fül
seine Capillarität der Flam

ien durch gute Wärmelei
dafs die Verbrennung an
alb schlägt eine Flamme ni
und hierauf beruht Davy
, dafs ein explosives Gemis
Luft, wie es in Steinkohle
der Lampe verbrennt.
erschied zwischen leuchtend
Wasserstoff, Sumpfga
uchtender Flamme. Dage
hellleuchtende Flamme



Die Ursache des Leuchtens ist die, daſs ein fester Körper in der Flamme ausgeschieden und zum hellen Glühen erhitzt wird. Bei der Phosphorflamme ist es Phosphorsäureanhydrid, beim Zink Zinkoxyd, bei den leuchtenden Flammen kohlenstoffhaltiger Gase ist es stets fein zertheilte Kohle, daher alle gewöhnlichen leuchtenden Flammen an einen kalten Körper Kohle (Ruſs) absetzen. Deshalb wird jede nichtleuchtende Flamme leuchtend, wenn ein fester Körper darin zum Glühen kommt (Kalk, Platin in der Wasserstoffflamme).

Da die Leuchtkraft der gewöhnlichen Flammen von Kohlenstoff herrührt, welcher in der Flamme aufsteigt und an ihrem Rande und an ihrer Spitze verbrennt (wo stets die höchste Temperatur herrscht), so begreift man, daſs bei groſsem Gehalt an Kohlenstoff oder bei ungenügendem Luftzutritt der ausgeschiedene Kohlenstoff nicht zum Weiſsglühen gelangt; solche Flammen sind gelb oder roth und führen viel Kohle (als Ruſs) in die Luft. Jede schlecht construirte Lampe, oder jede, deren Zugglas nicht die richtige Zufuhr an Luft zur Flamme gestattet, geben Belege davon. Durch verstärkten Luftzug verbrennen auch solche Körper mit heller weiſser Flamme. Ueberschreitet aber die Menge des zugeführten Sauerstoffs die richtige Grenze, so wird die in der Flamme ausgeschiedene Kohle verbrannt, und die Flamme wird nichtleuchtend. Dies geschieht z. B. durch zu hohe Zuggläser oder dadurch, daſs man Leuchtgas sich mit Luft mischen läſst und dann entzündet (Gaslampen in Laboratorien und für technische Zwecke).

Gleiche Gewichtsmengen der verschiedenen brennbaren Körper entwickeln beim Verbrennen sehr verschiedene Temperaturen. Da man diese direkt nicht genau bestimmen kann, so bestimmt man, wieviel Wasser durch die Verbrennung von 1 Th. eines Körpers um 1° erwärmt wird, und bezeichnet diese Wassermengen als Wärmeeinheiten; sie ergeben die absolute Heizkraft des Körpers.

So z. B. werden durch Verbrennen von 1 Gthl. Kohlenstoff 80 Th. Wasser von 0 – 100°, also 8000 Th. Wasser um 1° erwärmt, und in dieser Weise hat man gefunden für

Holz	2700—3600 Wärmeeinheiten,
Steinkohle	6000

Alkohol	6800
Kohlenstoff	8000
Fett	9000
Sumpfgas	13000
Wasserstoff	34600

Die absolute Heizkraft des Wasserstoffs ist also etwa 4,5 mal gröſser als die des Kohlenstoffs.

Da 1 Th. Kohlenstoff sich mit $2\frac{2}{3}$ Th. Sauerstoff zu Kohlensäure, 1 Th. Wasserstoff aber mit 8 Th. Sauerstoff zu Wasser verbindet, so bedarf der Wasserstoff dreimal so viel Sauerstoff zum Verbrennen als ein gleiches Gewicht Kohlenstoff. Oder eine und dieselbe Menge Sauerstoff verbrennt dreimal so viel Kohlenstoff als Wasserstoff, und die dabei freiwerdenden Wärmemengen verhalten sich $= 3 \cdot 8000 : 34600$ oder fast $= 1 : 1\frac{1}{2}$ (sind nicht gleich, wie man früher annahm).

Die absolute Heizkraft von Brennmaterialien wird für die Praxis am besten dadurch bestimmt, daſs man bestimmte Gewichtsmengen unter einem Dampfkessel verbrennt und die Menge des in Dampf verwandelten Wassers bestimmt.

Die Verbrennungstemperatur läſst sich wegen Mangel an passenden Pyrometern nicht beobachten. Sie läſst sich jedoch berechnen, und ist z. B. für Kohlenstoff

a. in Sauerstoff

$$\frac{8000}{3\frac{2}{3} \cdot 0{,}2164} = 10082^\circ$$

b. in Luft

$$\frac{8000}{3\frac{2}{3} \cdot 0{,}2164 + 8\frac{8}{9} \cdot 0{,}244} = 2700^\circ$$

Hier ist $3\frac{2}{3}$ die Menge Kohlensäure, welche aus 1 Th. Kohlenstoff entsteht, und $8\frac{8}{9}$ die des Stickstoffs, die neben den $2\frac{2}{3}$ Th. Sauerstoff in der Luft enthalten sind, und die Zahlen 0,2164 und 0,244 sind die specifische Wärme der Kohlensäure und des Stickstoffs. Bei einer derartigen Rechnung wird vorausgesetzt, daſs die Verbrennungsprodukte (und das Stickgas) sämmtliche Wärme aufnehmen; in der Wirklichkeit ist die Temperatur nicht so hoch, weil durch Leitung und Strahlung Wärme abgegeben wird.

Kohlenstoff erzeugt mithin in reinem Sauerstoff eine fast viermal höhere Temperatur als in Luft.

Die Apparate, deren man sich bei technisch-chemischen Processen im Grofsen bedient, um hohe Temperaturen hervorzubringen, sind Schacht- oder Flammenöfen, mit oder ohne Gebläse, und die Substanzen werden in ihnen entweder direct, oder eingeschlossen in Tiegel, Retorten, Cylinder, Röhren, Muffeln erhitzt. In einem Flammenofen schlägt die Flamme des auf dem Rost brennenden Brennstoffs über die Feuerbrücke auf den seitlich angebauten und überwölbten Heerd, und je nach der Menge der durch den Rost oder besondere Oeffnungen eintretenden Luft wirken die glühenden Gase oxydirend oder reducirend, während Schachtöfen, in welchen das Schmelzgut mit dem Brennmaterial gemengt ist, vorzugsweise für reducirende Schmelzprocesse sich eignen.

Das Löthrohr ist ein Apparat, mit welchem man im Kleinen gleichfalls die beiden entgegengesetzten Wirkungen hervorbringt.

Bor.

At. = B = 11.

Durch Erhitzen von Borsäureanhydrid B^2O^3 mit Kalium oder Natrium erhält man amorphes Bor, ein grünbraunes unschmelzbares Pulver, an der Luft verbrennend, in Salpetersäure auflöslich.

Setzt man aber Borsäure oder amorphes Bor mit Aluminium einer starken Hitze aus, und behandelt die Masse mit Säuren, so bleibt krystallisirtes Bor zurück. Die Krystalle sind viergliedrig (isormorph mit dem Zinn), durchsichtig, farblos, gelb oder braun, in Glanz und Härte dem Diamant nahe kommend, V. G. = 2,68, unschmelzbar und unverbrennlich und unauflöslich in Säuren.

Eine Verbindung mit Wasserstoff ist nicht bekannt.

Borsäure.

Anhydrid = B^2O^3 = 70.

Kommt in der Natur im freien Zustande und in Form borsaurer Salze vor.

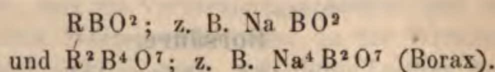
Borsäure findet sich in heifsen Wasserdämpfen, welche mit Kohlensäure, Schwefelwasserstoff u. s. w. dem Erdinnern entströmen, wie z. B. in dem alten Krater der liparischen Insel Volcano, in den Maremmen Toscanas, in Californien, und auch in heifsen Mineralwassern (z. B. von Aachen, Wiesbaden). Sie wird insbesondere in Toscana im Grofsen gewonnen, indem man die heifsen Dampfströme in Bassins mit Wasser leitet, worin sie sich verdichten, und die Flüssigkeit in flachen Bleipfannen durch darunter geleitete heifse Dämpfe verdunstet, bis die Borsäure beim Erkalten auskrystallisirt. Auf diese Art werden in Toscana jährlich 2 Mill. Kilogramm gewonnen, welche zur Darstellung von Borax dienen (s. Natronsalze).

Im Kleinen erhält man sie durch Zusatz einer Säure zu einer heifsen Auflösung von Borax (borsaurem Natron); beim Erkalten scheidet sie sich in Krystallen aus, welche $= H^3BO^3 = B^2O^3 + 3H^2O$ sind.

Weifse glänzende Krystallblättchen, von fettigem Anfühlen, schwachem Geschmack, in kaltem Wasser schwer löslich; verflüchtigt sich theilweise beim Abdampfen oder Kochen ihrer Lösung, worauf ihr Vorkommen beruht. Auch in Alkohol ist sie löslich, und diese Lösung brennt mit grüner Flamme. Beim Erhitzen bläht sie sich stark auf, und es tritt bei 100° Wasser aus, so dafs sie nun $HBO^2 = B^2O^3 + H^2O$ ist. In der Glühhitze geht sie in das Anhydrid über.

Das Letztere bildet ein farbloses durchsichtiges Glas, welches erst in den höchsten Temperaturen verdampft.

Das Bor ist gleich dem Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismuth ein d r e i w e r t h i g e s Element. Die eigentliche Borsäure ist nicht bekannt; die krystallisirte scheint ein Hydrat des Anhydrids zu sein. Unter ihren Salzen befinden sich zahlreiche Sättigungsstufen, unter denen am häufigsten sind



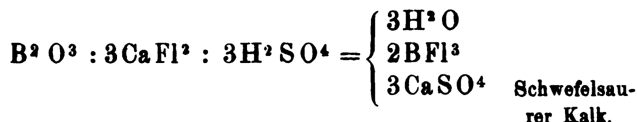
RBO^2; z. B. $NaBO^2$
und $R^2B^4O^7$; z. B. $Na^4B^2O^7$ (Borax).

Betrachtet man jene als normal, so würde Borsäure $= HBO^2 = H.O.(BO)'$ sein.

C h l o r b o r, BCl^3, bildet sich durch Erhitzen von Bor in

Chlor unter Feuererscheinung. Stark rauchende, schon bei 17° siedende Flüssigkeit, welche mit Wasser Borsäure und Chlorwasserstoffsäure liefert.

Fluorbor, BFl^3, entwickelt sich gasförmig beim Erhitzen von Borsäureanhydrid, Fluorcalcium (Flufsspath) und Schwefelsäure.

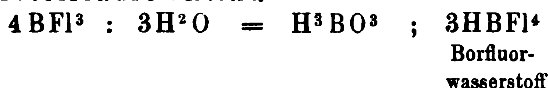


$$B^2O^3 : 3CaFl^2 : 3H^2SO^4 = \begin{cases} 3H^2O \\ 2BFl^3 \\ 3CaSO^4 \end{cases}$$

Schwefelsaurer Kalk.

Das Wasser bleibt mit dem schwefelsauren Kalk verbunden.

Fluorbor ist ein stechend riechendes, stark rauchendes Gas, welches sich mit Wasser zu Borsäure und **Borfluorwasserstoffsäure** zersetzt.

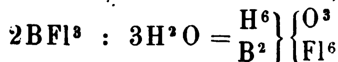


$$4BFl^3 : 3H^2O = H^3BO^3 ; 3HBFl^4$$

Borfluorwasserstoff

Diese Säure ist die der Borsäure HBO^2 entsprechende Fluorverbindung, und giebt analoge Salze, z. B. das schwerlösliche Borfluorkalium, $KBFl^4$.

Trifft aber Fluorbor mit weniger Wasser zusammen, so entsteht eine andere Säure, Fluorborsäure,



$$2BFl^3 : 3H^2O = \left.\begin{matrix} H^6 \\ B^2 \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} O^3 \\ Fl^6 \end{matrix}\right.$$

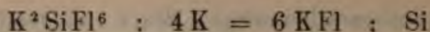
welche gleich der gewöhnlichen Borsäure H^3BO^3 ist, in welcher (in 2 Mol.) die Hälfte des Sauerstoffs durch Fluor ersetzt wäre.

Stickstoffbor, BN, bildet sich direkt, so wie durch Erhitzen von Bor in Ammoniakgas. Ein weifses Pulver, welches von Säuren, Alkalien, Chlor etc. nicht angegriffen wird.

Silicium (Kiesel).

At. = Si = 28.

Durch Erhitzen von Kieselsäure (anhydrid) oder vo Kieselfluorkalium (-natrium) mit Kalium (Natrium) und B handeln mit Wasser erhält man amorphes Silicium.



$K^2SiFl^6 \; : \; 4K \; = \; 6KFl \; ; \; Si$

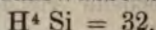
Kieselfluorkalium Fluorkalium

Das amorphe Silicium ist braun, verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Kieselsäure, löst sich nur in Fluorwasserstoffsäure und in Alkalien auf.

Glüht man aber Kieselfluorkalium mit Aluminium, oder mit Zink und Natrium, so entsteht krystallisirtes Silicium, welches beim Behandeln der Masse mit Säuren zurückbleibt.

Schwarze glänzende reguläre Oktaeder, deren V. G. = 2,34; unverbrennlich, selbst in Sauerstoff, in starker Hitze schmelzbar.

Siliciumwasserstoff.



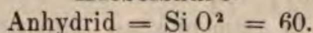
$H^4\,Si = 32.$

Bildet sich beim Behandeln einer Verbindung von Silicium und Magnesium mit Chlorwasserstoffsäure, ist aber dann mit Wasserstoffgas gemengt. Rein erhält man es durch Erwärmen von $H(C^2H^5)^3SiO^3$ (welches aus HCl^3Si und Alkohol entsteht) mit Natrium.

Farbloses Gas, welches beim Verbrennen Kieselsäure und Wasser liefert, und unter schwächerem Druck oder, gemengt mit Wasserstoff, selbstentzündlich ist.

Bei nicht genügendem Luftzutritt scheidet sich amorphes Silicium ab. In der Glühhitze zersetzt es sich, analog dem Arsen- und Antimonwasserstoff, und bildet einen glänzenden Siliciumspiegel.

Kieselsäure.



Anhydrid = SiO^2 = 60.

Das Anhydrid der Kieselsäure, schlechthin Kieselsäure genannt, ist die verbreitetste Verbindung, da es in fast allen Gesteinen vorkommt, und zwar an sich sowohl, wie auch in Form kieselsaurer Salze (Silikate).

Die freie Kieselsäure des Mineralreichs, der Quarz, ist die krystallisirte Form; ihre Krystalle gehören dem sechsgliedrigen System an, sind sehr hart, farblos oder manchfach gefärbt, haben ein V. G. = 2,6, sind doppelbrechend (optisch einaxig) und besitzen Circularpolarisation. Der Quarz tritt

in sehr vielfachen Abänderungen auf (z. B. Bergkrystall, Chalcedon, Achat, Feuerstein), bildet in losen Körnern (Quarzsand) an vielen Punkten die obere Bedeckung der festen Erdmasse, gleichwie den Boden des Meeres, der Seen und Flüsse, oder in Körnern, welche durch ein Bindemittel vereinigt sind (Sandstein), ganze Gebirge und unterirdische Schichten. Die Kieselsäure ist trimorph. Sie findet sich, obwohl viel seltener, in einer anderen sechsgliedrigen Form, als Tridymit, selbst in einer zweigliedrigen, als Asmanit.

In diesem krystallisirten Zustande ist die Kieselsäure unauflöslich in Wasser und Säuren (ausgenommen Fluorwasserstoffsäure), so wie in den Auflösungen der Alkalien. Sie schmilzt nur vor dem Knallgasgebläse, verwandelt sich aber dadurch in amorphe Kieselsäure, ein durchsichtiges Glas.

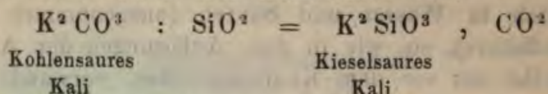
Amorphe Kieselsäure kommt ebenfalls, wiewohl nicht so häufig, in der Natur vor, und heifst Opal. Sie ist aus der Zersetzung (Verwitterung) von Silikaten durch den Einflufs kohlensäurehaltiger Wasser entstanden, und bildet glasige oder harzähnliche Massen von muschligem Bruch, geringer Härte, einem V. G. = 2,2, welche einfach lichtbrechend sind. Im amorphen Zustande ist die Kieselsäure bei ihrer Abscheidung aus Silikaten in Wasser löslich, deshalb enthalten viele Wässer kleine Mengen, gewisse heifse Wässer (z. B. die heifsen Springquellen oder Geisir auf Island und Neuseeland) jedoch gröfsere Mengen Kieselsäure. Durch Verdunsten des Wassers schlägt sie sich amorph (Kieselsinter) nieder. Aber die Gewässer setzen auch unter Umständen krystallisirte Kieselsäure (Quarz) ab, wie denn z. B. als Versteinerungsmaterial von Holz bald Opal, bald Quarz gefunden wird. Lebende organische Körper nehmen aus dem Wasser amorphe Kieselsäure in sich auf; die Kieselschalen von Infusorien bestehen daraus; in allen Pflanzenaschen findet sie sich; im Stroh der Gräser in grofser Menge, ja in Höhlungen des Bambus sondert sie sich als Opal (Tabashir) öfters ab.

Künstlich erhält man amorphe Kieselsäure, wenn man die Auflösung von kieselsaurem Kali (Natron) mit einer Säure versetzt; es entsteht ein gelatinöser Niederschlag, welcher getrocknet und geglüht ein feines weifses Pulver liefert. Oder

man leitet Fluorkiesel (s. diesen) in Wasser, wobei dieselben Erscheinungen eintreten.

Die amorphe Kieselsäure ist in den Auflösungen der Alkalien, die fein zertheilte künstlich dargestellte selbst in denen der kohlensauren Alkalien auflöslich.

Die Kieselsäure ist feuerbeständig. Glüht man sie mit Salzen, so treibt sie die Anhydride der Säuren dieser Salze aus. Trägt man z. B. Kieselsäure in geschmolzenes kohlensaures Kali, so entweicht Kohlensäureanhydrid unter Aufbrausen und es bildet sich kieselsaures Kali.



$$K^2CO^3 \ : \ SiO^2 = K^2SiO^3 \ , \ CO^2$$

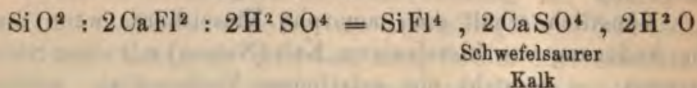
Kohlensaures Kali — Kieselsaures Kali

Die auf nassem Wege aus Silikaten gallertartig gefällte Kieselsäure ist lufttrocken ein sehr leichtes Pulver, ein Hydrat des Anhydrids, welches beim Erhitzen das Wasser leicht verliert. Dieser Wassergehalt variirt von 48 bis 16 p. C. Eine wirkliche Kieselsäure ist unbekannt, wir betrachten jedoch die Silikate $\overset{\prime}{R}^2SiO^3 = \overset{\prime\prime}{R}SiO^3$ (Bisilikate) als normale Salze, so daſs die Säure $= H^2SiO^3 = H^2.O^2.(SiO)''$ sein würde.

Chlorsilicium, $SiCl^4$, entsteht durch Erhitzen von Silicium in Chlor, oder durch Glühen von Kieselsäure und Kohle in Chlor. Eine farblose rauchende Flüssigkeit, V. G. = 1,5, bei 59° siedend, welche sich mit Wasser zu Kieselsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt.

Es giebt noch andere Chlorverbindungen des Siliciums, z. B. $SiCl^3 = Si^2Cl^6$ (Sesquichlorür), so wie ein Oxychlorid $= Si^2Cl^6O$.

Fluorsilicium, $SiFl^4$, ist ein farbloses, erstickend sauer riechendes, an der Luft rauchendes Gas, welches sich bildet, wenn man Kieselsäure in Fluorwasserstoffsäure auflöst, oder Kieselsäure (oder ein Silikat, z. B. Glas) mit einem Fluorür, z. B. Fluorcalcium (Fluſsspath) und Schwefelsäure erhitzt.



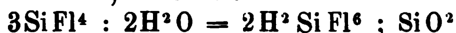
$$SiO^2 : 2CaFl^2 : 2H^2SO^4 = SiFl^4 \ , \ 2CaSO^4 \ , \ 2H^2O$$

Schwefelsaurer Kalk

Das V. G. des Gases ist = 52 (3,6 gegen Luft). Auf

seiner Bildung beruht das Aetzen des Glases durch Fluorwasserstoffsäure.

Leitet man Fluorsilicium in Wasser, so scheidet sich Kieselsäure gallertartig ab, und es bildet sich Kieselfluorwasserstoffsäure, H^2SiFl^6.



$$3SiFl^4 : 2H^2O = 2H^2SiFl^6 ; SiO^2$$

Sie stellt eine saure, das Glas nicht angreifende Flüssigkeit dar, welche sich als $2HFl + SiFl^4$ betrachten läſst, in welche sie beim Verdunsten oder Erhitzen zerfällt, oder als die der Kieselsäure H^2SiO^3 entsprechende Fluorverbindung.

Ihr Wasserstoff ist durch Metalle ersetzbar; es entstehen Kieselfluormetalle, von denen manche, z. B. Kieselfluorkalium, K^2SiFl^6, Kieselfluorbaryum, $BaSiFl^6$, unlöslich sind.

Zirkonium.

Zr = 90.

Ein seltenes Element, nur in Form des Säureanhydrids vorkommend.

Zirkonsäure, ZrO^2, bildet mit Kieselsäure als ZrO^2, SiO^2 den Zirkon, dessen durchsichtige Abänderungen als Hyazinth zu den Edelsteinen gehören. Aus ihm stellt man die Säure dar, welche frisch gefällt eine schleimige, getrocknet eine gummiähnliche amorphe Masse bildet, wahrscheinlich H^2ZrO^3 ist, sich in Säuren auflöst, beim Erhitzen unter Feuererscheinung aber in das Anhydrid ZrO^2, ein weiſses, nur in Schwefelsäure auflösliches Pulver, sich verwandelt.

Klaproth entdeckte die Zirkonsäure 1789 im Zirkon. Sie hat sich später noch in einigen anderen seltenen Mineralien gefunden.

Thorium.

Th = 234.

Ein äuſserst seltener Körper, der mit Silicium und Sauerstoff den Thorit, ein Mineral von der Form des Zirkons, bildet.

Das Oxyd, gewöhnlich Thorerde genannt, ThO^2, hat ein V. G. = 9,4, und gleicht für sich und in seinen Verbindungen mit Säuren der Zirkonsäure in hohem Grade.

Das Thorium wurde 1829 von Berzelius entdeckt.

Titan.

At. = Ti = 48.

Kommt in oxydirter Form, insbesondere im Titaneisen, ziemlich häufig vor.

Das Titan wird durch Erhitzen von Titanfluorkalium mit Kalium als schwarzes Pulver erhalten.

Mit Sauerstoff verbindet es sich zu Titansäure (-Anhydrid), TiO^2, welche sich in Gestalt von drei verschiedenen Mineralien findet: am häufigsten als Rutil (worin TiO^2 die Krystallform von SnO^2, Zinnstein, hat), sparsam als Brookit und Anatas. Sie ist also trimorph. Künstlich erhält man sie durch Schmelzen eines titanhaltigen Minerals mit saurem schwefelsaurem Kali, Ausziehen mit kaltem Wasser und Kochen der Auflösung, wodurch sie gefällt wird. Nach dem Glühen bildet sie ein weifses, in Säuren und Alkalien unauflösliches Pulver.

Die wahre Titansäure ist vielleicht H^2TiO^3 (analog der Kieselsäure und Zinnsäure, da Ti gleich Si und Sn vierwerthig ist); man erhält durch Fällung einer Auflösung von Titansäure in einer Säure mit Ammoniak einen gallertartigen, leicht in Säuren löslichen Niederschlag, der aber wohl nur = $TiO^2 + H^2O$ ist.

Die Titansäure hat, gleich der Zinnsäure, zwei isomere Modificationen, welche sich durch ihr Verhalten zu gewissen Reagentien unterscheiden.

Es giebt auch noch ein oder mehrere niedere Oxyde des Titans, die aber wenig bekannt sind. Metalle, wie Zink, Zinn, Kupfer, reduciren die Auflösung von Titansäure in Chlorwasserstoffsäure, welche dadurch violett oder roth wird. Es entsteht hierbei ein Sesquioxyd, Ti^2O^3, welches aber an der Luft sich rasch zu Titansäure oxydirt.

Titanchlorid, $TiCl^4$, durch Glühen von Titansäure und Kohle in Chlor, ist eine stark rauchende Flüssigkeit, dem Chlorkiesel und Zinnchlorid sehr ähnlich; zersetzt sich mit Wasser, indem eine Auflösung von Titansäure in Chlorwasserstoffsäure entsteht.

Wasserstoff entzieht ihm in der Glühhitze einen Theil Chlor, und bildet ein festes violettes Trichlorür, $TiCl^3$, welches dem Sesquioxyd entspricht.

Stickstofftitan bildet sich direkt, oder durch Glühen von Titansäure in Ammoniak. In Eisenhohöfen findet man öfters kupferrothe Würfel, welche eine Verbindung von Stickstofftitan und Cyantitan sind.

Gregor entdeckte das Titan 1790 im Titaneisen, Klaproth 1795 im Rutil.

Zinn.

At. = Sn = 118.

Das Zinn wird aus Zinnstein, dem in Granit vorkommenden natürlichen Zinnsäureanhydrid, durch Schmelzen mit Kohle und Schlacken in Schacht- oder Flammenöfen gewonnen. Die den Zinnstein begleitenden Erze, welche Eisen, Kupfer, Blei, Arsen, Wismuth enthalten, sind die Ursache, daſs das Zinn kleine Mengen dieser Metalle enthält. Reiner Zinnstein, wie er an manchen Orten sich findet, liefert reines Zinn (bestes englisches Zinn, Banca- und Malacca-Zinn).

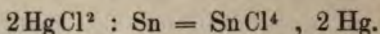
Das Zinn hat eine weiſse Farbe, knirscht (schreit) beim Biegen, ist härter als Blei und sehr dehnbar (fein ausgewalzt = Stanniol). Es hat ein V. G. = 7,3. Wird es einer starken Kälte ausgesetzt, so ändert es seinen Molekularzustand, wird stänglich, und hat ein V. G. = 7,18. Von derselben Art ist das durch einen elektrischen Strom aus Auflösungen in viergliedrigen Krystallen erhaltene Zinn. Beide verwandeln sich durch Schmelzen in das gewöhnliche, dessen Form noch nicht bekannt ist; das Zinn ist also dimorph. Es gehört zu den leichtflüssigen Metallen, denn es schmilzt bei 230°. An der Luft geschmolzen, überzieht es sich mit einer Schicht von Zinnsäureanhydrid (Zinnasche), und in starker Hitze erfolgt diese Oxydation selbst unter Feuererscheinung. Es löst sich in Chlorwasserstoffsäure zu Zinnchlorür, in der Wärme auch in Schwefelsäure auf. Von Salpetersäure wird es lebhaft oxydirt, allein die entstandene Zinnsäure ist in der Salpetersäure unauflöslich und schlägt sich als weiſses Pulver nieder. Zinn, Antimon und Arsen verhalten sich in dieser Hinsicht gegen Salpetersäure ähnlich. Aber bei längerem Zutritt von Luft lösen auch schwächere Säuren, saure Salze, selbst Alkalien etwas Zinn auf.

Chlorzinn.

Zinnchlorür, $SnCl^2$, wird durch Auflösen des Metalls in Chlorwasserstoffsäure bereitet. Es krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, $SnCl^2 + 2\,aq$, und es kommt so als Zinnsalz in den

Handel, insofern es in der Kattundruckerei und Färberei a Beizmittel benutzt wird. Es ist in Wasser leicht löslic zieht aber, in fester wie aufgelöster Form, Sauerstoff an, un giebt dann eine trübe Lösung. Es hat eine stark reducirend Wirkung auf viele Verbindungen, fällt z. B. aus Quecksilber salzen metallisches Quecksilber, wobei es sich in Zinnchlori verwandelt.

Zinnchlorid, $SnCl^4$, entsteht beim Erhitzen von Zin in Chlor oder durch Destillation von Zinn mit Quecksilber chlorid.



$$2 HgCl^2 : Sn = SnCl^4 , 2 Hg.$$

Eine sehr ätzende, rauchende, flüchtige Flüssigkei V. G. 2,28, bei 120° siedend, deren Gas-V. G. = 130 is Zieht sie allmälig Wasser an, so verwandelt sie sich in Kry stalle, $SnCl^4 + 5H^2O$ oder $= SnO^2 + 4HCl + 3$ aq; misc man Zinnchlorid mit Wasser, so entsteht dieselbe Ve bindung unter Erhitzung. Für praktische Zwecke (in d Färberei) bereitet man eine Auflösung von Zinnchlorid durc Einleiten von Chlor in die Auflösung des Chlorürs. Jen Krystalle und überhaupt die Auflösungen von Zinnchlori geben bei der Destillation Wasser, Chlorwasserstoffsäure un eine gewisse Menge Zinnchlorid, und hinterlassen Zinnsäur anhydrid.

Oxyde und Hydroxyde des Zinns.

Zinn ist gleich Kohlenstoff, Silicium, Titan, Zirkoniu ein vierwerthiges Element, und das Zinnchlorid SnC entspricht dem Chlorsilicium $SiCl^4$. Die Verbindungen, welc das Zinnfluorid, $SnFl^4$, mit anderen Fluorüren bildet, habe gleiche Krystallform (sind isomorph) mit denen, welc Fluorsilicium oder Fluortitan oder Fluorzirkonium bilden.

In Folge seiner Vierwerthigkeit verbindet sich das Zinn atom mit zwei Atomen des zweiwerthigen Sauerstoffs, un bildet das dem Anhydrid der Kieselsäure (SiO^2) entsprechend Anhydrid der Zinnsäure $= SnO^2$.

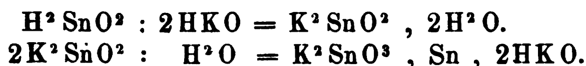
Allein es giebt beim Zinn noch ein niederes Oxyd, Zinn oxydul $= SnO$, in welchem gleichwie im Chlorür nur zwe V. E. des Metalls gebunden sind, und welches in Folge desse

grofses Bestreben hat, Sauerstoff aufzunehmen, und sich SnO^2 zu verwandeln.

Zinnoxydul.

Fällt man eine Auflösung von Zinnchlorür mit Kalilauge, entsteht ein weifser Niederschlag von Zinnhydroxydul, $^2SnO^2$, welcher, bei Auschlufs der Luft erhitzt, in Wasser ad Zinnoxydul, SnO, zerfällt. Letzteres ist schwarz und rbrennt an der Luft leicht zu Zinnsäure.

Zinnhydroxydul löst sich leicht in Säuren auf, ist also ne Basis, allein seine Salze sind sehr unbeständig. Es löst ch aber andererseits auch in Kalium- oder Natriumhydroxyd f, und ist insofern eine Säure, allein auch diese Salze rsetzen sich leicht, denn die Auflösung läfst beim Vermsten im Vacuo schwarzes Zinnoxydul fallen, während aliumhydroxyd frei wird, und beim Kochen scheidet sich nn ab, während zinnsaures Kali und freies Kali aufgelöst eiben.



$$H^2SnO^2 : 2HKO = K^2SnO^2 , 2H^2O.$$
$$2K^2SnO^2 : H^2O = K^2SnO^3 , Sn , 2HKO.$$

Zinnsäure.



Anhydrid = SnO^2 = 150.

Die Zinnsäure erscheint in zwei Modifikationen, die durch r Verhalten zu den Reagentien und durch ihre Salze sich esentlich unterscheiden.

Zinnsäure erhält man durch Fällung einer Auflösung n Zinnchlorid mit Ammoniak. Sie bildet eine gelblich eifse gelatinöse Masse, welche zu amorphen durchscheinenden tücken eintrocknet. Im luftrocknen Zustande ist sie H^4SnO^4, lein beim Trocknen im Vacuo oder über 100° tritt ein Mol. 'asser aus, und sie ist dann H^2SnO^3, scheint dann aber, enigstens theilweise, Metazinnsäure zu sein. Im ursprüngchen Zustande ist sie in Ammoniak, gleichwie in Chlorasserstoffsäure auflöslich, nach dem Trocknen ist sie es in nem ni[illegible] in dieser nur zum Theil.

Zinnsäure ist in Salpetersäure auflöslich (Metazinnsäur
nicht). Ihre Auflösung (in Chlorwasserstoffsäure) wird durc
Schwefelsäure nicht gefällt; nach Zusatz von Weinsäure gieb
sie mit Ammoniak keinen Niederschlag.

Metazinnsäure scheidet sich bei der Oxydation de
Zinns durch Salpetersäure ab. Sie bildet ein weifses Pulve
und ist der Zinnsäure gleich zusammengesetzt.

Im Vacuo verliert sie Wasser und ist dann H^2SnO^3
und wahrscheinlich identisch mit der getrockneten Zinnsäur

Die Metazinnsäure ist weder in Ammoniak noch in Sal
petersäure auflöslich; in Chlorwasserstoffsäure löst sie sic
erst nach dem Kochen auf Zusatz von Wasser auf; eine solch
Auflösung wird von Schwefelsäure gefällt, so wie auch nac
Zusatz von Weinsäure durch Ammoniak.

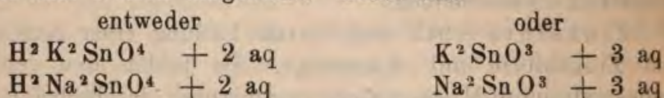
Beide Zinnsäuren lösen sich in Kali- oder Natronlaug
(Auflösung von Kaliumhydroxyd oder Natriumhydroxyd i
Wasser) auf.

In der Auflösung von Zinnsäure in Chlorwasserstoffsäur
verwandelt sich die Säure mit der Zeit, schneller durc
Kochen, in Metazinnsäure. Selbst eine Auflösung von Zinn
säure in Kalilauge enthält nach längerer Zeit Metazinnsäur

Dagegen verwandelt sich Metazinnsäure durch Schmelze
mit Alkalien in Zinnsäure.

Die Salze beider Modifikationen sind noch wenig unte
sucht.

Zinnsaures Kali und zinnsaures Natron krysta
lisiren. Sie werden oft durch Schmelzen von Zinnsäurea
hydrid oder von Zinnstein oder von Zinn mit salpetersaure
Kali oder Natron dargestellt. Beide sind



entweder	oder
$H^2K^2SnO^4 + 2\ aq$	$K^2SnO^3 + 3\ aq$
$H^2Na^2SnO^4 + 2\ aq$	$Na^2SnO^3 + 3\ aq$

Im ersten Fall gehören sie der Säure H^4SnO^4 a
welche in ihnen dihydrisch erscheint. Im anderen Fall wä
ihre Säure $= H^2SnO^3$, d. h. $H^4SnO^4 - H^2O$.

Beide, namentlich das Natronsalz (Präparirsalz) diene
in der Färberei als Beizen. Sie sind in Wasser leicht löslic
reagiren alkalisch, geben beim Erhitzen Wasser und zerfall
durch Glühen in freies Alkali und Metazinnsäure.

Metazinnsaures Kali ist ein amorphes Salz, welches freiem Kali, gleichwie in Alkohol unauflöslich ist.

Die metazinnsauren Salze sind nicht beständig; das Na- ›nsalz zerfällt schon in wässeriger Lösung beim Erhitzen in etazinnsäure und freies Natron.

Beide Zinnsäuren liefern durch Glühen das Anhydrid, nO², ein weifses Pulver, welches in Säuren ganz unlöslich t, auch durch Erhitzen des Zinns (als Zinnasche) entsteht, nd krystallisirt als Zinnstein vorkommt.

Zinnasche wird als Polirmittel und als Zusatz zu Email enutzt.

Schwefelzinn.

Zinnsulfuret, SnS, erhält man durch Zusammen-chmelzen der Bestandtheile, oder durch Fällung von Zinn-hlorür mit Schwefelwasserstoff. Es ist braun oder schwarz.

Zinnsulfid, SnS^2, entsteht durch Fällung von Zinn-hloridauflösung oder von zinnsauren (oder metazinsauren) lkalien (mit Zusatz von Chlorwasserstoffsäure) durch Schwe-lwasserstoff als braungelber amorpher Niederschlag, der in oncentrirter Chlorwasserstoffsäure vollständig auflöslich ist, eim Erhitzen zu SnS wird und in Alkalien und Schwefel-lkalien sich unter Bildung von Schwefelsalzen auflöst. Er-itzt man Zinnamalgam mit Schwefel und Chlorammonium, der zersetzt man Zinnchloriddämpfe durch Schwefelwasser-toff in der Hitze, so erhält man krystallisirtes Zinnsulfid, egen seiner goldgelben Farbe Musivgold genannt. In diesem ustande wird es von Chlorwasserstoffsäure nicht angegriffen. s dient zum Bronciren von Gips etc.

Das metallische Zinn wird für sich zu Röhren, Kesseln c. angewandt, oft aber mit Blei legirt. (Seine Legirungen ehe weiterhin.) Ferner dient es zum Verzinnen von Kupfer nd Eisen.

Tantal, Niob.

Ta = 182. Nb = 94.

Der Tantalit und der Niobit, zwei schwarze seltene Mineralien, enthalten zwei sehr ähnliche Säureanhydride, Tantalsäure und Niobsäure, welche in Wasser und Säuren unlösliche weifse Pulver sind, und in ihren Eigenschaften mit der Titansäure und Zinnsäure Aehnlichkeit haben. Sie wurden 1801 von Hatchett und von Ekeberg entdeckt, und für identisch gehalten, bis H. Rose 1844 ihren Unterschied nachwies, und Marignac sie in neuester Zeit genauer trennen lehrte. Beide Metalle sind fünfwerthig, jene beiden Oxyde = Ta^2O^5 und Nb^2O^5.

Allgemeine Betrachtungen über Kohlenstoff, Bor, Silicium (Zirkonium, Thorium, Titan) und Zinn (Tantal, Niob).

Von diesen Elementen werden Kohlenstoff, Silicium, (Zr, Th, Ti) und Zinn als vierwerthige betrachtet. Ihre Säureanhydride sind RO^2, die Analogie von Kohlenstoff und Silicium ist durch die Entdeckung zahlreicher aus Si, H und O bestehender Verbindungen sehr anschaulich geworden, während die Verbindungen von Si, Ti, Zr, Th und Sn wiederum einander nahe stehen.

Obgleich das Bor mit dem Zinn isomorph ist, und hinsichtlich seiner Chlor- und Fluorverbindungen an Silicium erinnert, ist es doch ein dreiwerthiges Element und steht dem Aluminium nahe, während Tantal und Niob sich als fünfwerthige Elemente an das Vanadin anreihen.

Chrom.

At. = Cr = 52.

Durch Erhitzen von Chromchlorid mit Natrium oder mit gekörntem Zink erhält man es als graues krystallinisches Pulver. Es ist sehr hart und spröde, hat ein V. G. = 6,8, und schmilzt kaum bei einer Temperatur, bei welcher Platin schmilzt und verdampft. Es löst sich in Chlorwasserstoffsäure mit blauer Farbe, nicht aber in Salpetersäure auf und verbrennt an der Luft zu Chromoxyd.

Chlorchrom.

Chromchlorür, $CrCl^2$, entsteht beim Erhitzen des oletten Chromchlorids in Wasserstoff als eine weifse zer- iefsliche Masse, welche sich in Wasser mit blauer Farbe aflöst. An der Luft verwandelt es sich sehr schnell in rünes Oxychlorid.

Chromchlorid (Trichlorid), $CrCl^3$ oder $\text{Є}rCl^6$, erhält ıan durch Glühen eines Gemenges von Chromoxyd und Kohle ı Chlor. Es bildet violette Krystallblättchen vom V. G. 3,03, ist venig flüchtig, und löst sich nicht in Wasser auf; erst durch usatz von ein wenig Chrom- oder Zinnchlorür geschieht dies; ie Auflösung ist grün. Eine solche Auflösung erhält man auch urch Auflösen von Chromhydroxyd in Chlorwasserstoffsäure der durch Kochen von Chromsäure mit letzterer.

Chromsuperchlorid, $CrCl^6$, scheint zu existiren, ist ber noch nicht rein dargestellt.

Durch Destillation von chromsaurem Kali mit Fluorcal- ium und rauchender Schwefelsäure und vorsichtiges Abkühlen rhält man eine gelbrothe sehr flüchtige Flüssigkeit, welche othe Dämpfe und an feuchter Luft starke Nebel bildet, und n Wasser Chromsäure und Fluorwasserstoffsäure erzeugt. Es cheint das entsprechende Superfluorid, $CrFl^6$, zu sein.

Oxyde und Hydroxyde des Chroms.

Es giebt mindestens vier Verbindungen von Chrom und uerstoff; Chromoxydul, Chromoxyd, Chromsäure und Ueber- romsäure, in welchen die Sauerstoffmengen = 2 : 3 : 6 : 7 ıd. Die erste und die letzte Verbindung sind als Anhydride ıbekannt.

Chromoxydul.

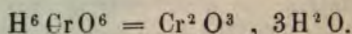
Die blaue Auflösung des weifsen Chromchlorürs $CrCl^2$ ıbt mit Alkalien bei Luftausschlufs einen braunen Nieder- ılag, wobei jedoch Wasserstoff frei wird. Es scheint dem- ch, als lasse sich das entsprechende Hydroxydul, H^2CrO^2,

dessen Anhydrid CrO sein würde, nicht erhalten; die braune Fällung entspricht einer Verbindung von Chromoxydul und Chromoxyd. Auch die Chromoxydulsalze, deren Farbe weifs, blau oder roth ist, sind kaum bekannt, da sie sich sehr rasch in Chromoxydsalze verwandeln.

Chromoxyd.

Die Auflösung von Chromchlorid oder von einem Chromoxydsalz giebt mit Kali oder Ammoniak einen graugrünen Niederschlag von Chromhydroxyd, H^6CrO^6, welches eine Basis ist, sich in Säuren mit grüner Farbe auflöst, aber gegen Basen sich auch wie eine Säure verhält, sich z. B. auch in Kali mit grüner Farbe auflöst, aus welcher Auflösung es indefs durch Erhitzen abgeschieden wird.

Durch Glühen zersetzt sich das Chromhydroxyd, zuweilen unter einer Feuererscheinung, in Wasser und Chromoxyd Cr^2O^3.



$$H^6CrO^6 = Cr^2O^3\ ,\ 3H^2O.$$

Letzteres ist ein schön grünes, in Säuren und Alkalien unauflösliches Pulver. Durch Glühen von zweifach chromsaurem Kali mit Chlornatrium erhält man es krystallinisch, dunkelgrün, und bei Zersetzung jenes Salzes durch Weifsglühhitze oder beim Durchleiten der Dämpfe von Chlorchromsäure durch glühende Röhren in Form schwarzer sehr harter Krystalle, welche die Form derer von Eisenoxyd (Eisenglanz) und von Thonerde (Korund) haben.

Das Chromoxyd dient in der Porzellanmalerei und zum Glasfärben als sehr beständiger grüner Farbstoff.

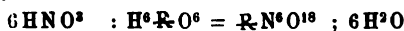
Beim Eisen werden wir die ganz analogen Oxyde: FeO = Eisenoxydul, und Fe^2O^3 = Eisenoxyd finden. Letzteres hat auch dieselbe Krystallform wie das Chromoxyd. Beim Eisen kennt man auch die entsprechenden Chlorverbindungen: $FeCl^2$ = Eisenchlorür, und Fe^2Cl^6 = Eisenchlorid, und weifs durch Ermittelung des Gas-V. G., dafs letzteres nicht etwa = $FeCl^3$ ist. Nach Analogie setzen wir beim Chrom Cr^2Cl^6 voraus.

In FeO und CrO sind beide Elemente zweiwerthig; in Fe^2O^3, Fe^2Cl^6, Cr^2O^3, Cr^2Cl^6 sind zwei At. von ihnen sechswerthig. Man pflegt anzunehmen, dafs ein At. eigentlich vierwerthig sei (wofür CrO^3, FeS^2 sprechen) und dafs wenn 1 Mol. einer Verbindung zwei At. von ihnen enthält, diese gegenseitig unter Verlust je einer V. E. gebunden seien, wie es auch für Kohlenstoffverbindungen gilt. Die zwei gegenseitig

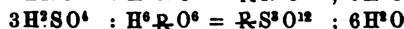
gebundenen Atome werden oft durch das durchstrichene Symbol ausgedrückt, $Fe^2 = \not{\mathrm{Fe}}$; $Cr^2 = \not{\mathrm{Cr}}$.

Was für Eisen- und Chromoxyd, gilt auch für die übrigen Sesquioxyde R^2O^3 (von Mn, Co), zu welchen man auch die Thonerde rechnet.

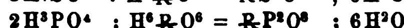
Alle diese Sesquioxyde sind die Anhydride von **hexahydrischen** Basen $H^6\not{\mathrm{R}}O^6$, welche 6 Mol. einer monohydrischen, 3 Mol. einer dihydrischen und 2 Mol. einer trihydrischen Säure zur Bildung eines normalen Salzes erfordern:



$$6HNO^3 : H^6\not{\mathrm{R}}O^6 = \not{\mathrm{R}}N^6O^{18} ; 6H^2O$$



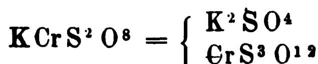
$$3H^2SO^4 : H^6\not{\mathrm{R}}O^6 = \not{\mathrm{R}}S^3O^{12} ; 6H^2O$$



$$2H^3PO^4 : H^6\not{\mathrm{R}}O^6 = \not{\mathrm{R}}P^2O^8 ; 6H^2O$$

Das Chromhydroxyd ist also eine hexahydrische Basis. Seine Salze sind blau oder violet, in amorphem Zustande aber grün. Durch Schmelzen mit Salpeter werden sie in gelbe chromsaure Salze verwandelt.

Versetzt man eine Auflösung von zweifach chromsaurem Kali mit Schwefelsäure und leitet Schwefelwasserstoffgas hindurch, so entsteht **schwefelsaures Chromoxyd-Kali** oder **Chromalaun**.



$$KCrS^2O^8 = \begin{cases} K^2SO^4 \\ \not{\mathrm{Cr}}S^3O^{12} \end{cases}$$

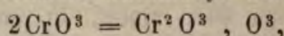
Dieses Salz krystallisirt mit 24 Mol. Wasser in dunkelvioletten regulären Oktaedern, welche Form auch der gewöhnliche Alaun besitzt, dessen Zusammensetzung ganz die gleiche ist, nur mit dem Unterschiede, daſs er Aluminium an Stelle des Chroms enthält. Aus seiner violetten Auflösung wird das Salz durch Alkohol unverändert gefällt. Kocht man jedoch die Auflösung des Chromalauns, so wird sie grün, weil sich ein basisch schwefelsaures Chromoxyd bildet, welches sich durch Alkohol mit grüner Farbe fällen läſst. Ganz ähnlich verhält sich Eisenalaun.

Unter den Mineralien kommen mehrere vor, welche als Salze eines Chromoxyds erscheinen, das hier als Säure fungirt. Dieses Hydroxyd ist = 2 Mol. = $H^6\not{\mathrm{Cr}}O^6$ minus 2 Mol. Wasser, also $H^2Cr^2O^4$.

Am häufigsten ist die Eisenverbindung, $Fe\not{\mathrm{Cr}}O^4$, das Chromeisenerz, welches zur Fabrikation von chromsaurem Kali dient.

Chromsäure.

Vermischt man eine heifse gesättigte Auflösung von zweifach chromsaurem Kali mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure, so setzen sich beim Erkalten schön rothgefärbte Krystalle ab, welche das Anhydrid der Chromsäure, CrO^3, sind und das V. G. = 2,8 haben. Dieser Körper ist in Wasser leicht löslich, von dem er grofse Mengen intensiv gelb färbt, zersetzt sich in der Hitze in Chromoxyd und Sauerstoff,

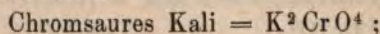


$$2CrO^3 = Cr^2O^3\ ,\ O^3,$$

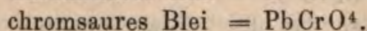
und wirkt kräftig oxydirend auf sehr viele Körper. Mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, entwickelt er Chlor und bildet eine grüne Auflösung von Chromchlorid. Schwefelwasserstoff, gleichwie schweflige Säure reduciren ihn zu Chromoxyd.

Die eigentliche Chromsäure, d. h. die Verbindung H^2CrO^4, ist, wenigstens im festen Zustande, nicht bekannt. In den chromsauren Salzen ist ihr Wasserstoff durch Metall ersetzt. Sie ist eine dihydrische Säure, gleich der Schwefelsäure, und die chromsauren Salze sind isomorph mit den entsprechenden schwefelsauren (chromsaures Kali hat dieselbe Krystallform wie schwefelsaures Kali). Sie sind gelb gefärbt, gröfstentheils aber unlöslich in Wasser.

Chromsaures Kali ist der Ausgangspunkt für die Darstellung aller übrigen Chromverbindungen. Man erhält dieses Salz im Grofsen aus Chromeisenerz durch Glühen mit Potasche (kohlensaurem Kali) und Kalk in einem Flammofen, und Auslaugen mit Wasser. Seine intensiv gelbe Lösung giebt mit Erd- und Metallsalzen meist gelbe Niederschläge, von welchen das chromsaure Blei (Chromgelb) in gröfster Menge dargestellt wird.



Chromsaures Kali = K^2CrO^4 ;

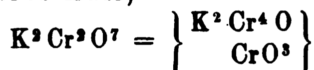


chromsaures Blei = $PbCrO^4$.

Chromsäure selbst, also H^2CrO^4, ist als $H^2{=}O^2{=}(CrO^2)''$ zu betrachten, die Atomgruppe CrO^2 gleich der SO^2 in der Schwefelsäure als zweiwerthig.

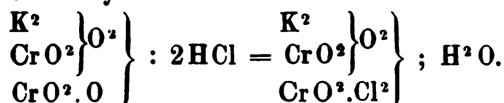
Die gelbe Auflösung des chromsauren Kalis wird durch jede Säure, auch durch Chromsäure, roth, und giebt ein Salz

in etwas schwerlöslichen schön rothen Krystallen, **zweifach chromsaures Kali,**

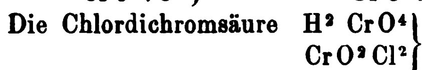


$$K^2Cr^2O^7 = \left.\begin{matrix} K^2Cr^4O \\ CrO^3 \end{matrix}\right\}$$

Aus zweifach chromsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure entstehen rothe Krystalle von **chlordichromsaurem Kali.**



$$\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} K^2 \\ CrO^2 \end{matrix}\right\}O^2 \\ CrO^2.O \end{matrix}\right\} : 2HCl = \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} K^2 \\ CrO^2 \end{matrix}\right\}O^2 \\ CrO^2.Cl^2 \end{matrix}\right\} ; H^2O.$$



Die Chlordichromsäure $\left.\begin{matrix} H^2CrO^4 \\ CrO^2Cl^2 \end{matrix}\right\}$

ist unbekannt, wohl aber kennt man das Anhydrid der **Chlorchromsäure**, CrO^2Cl^2, welches durch Destillation von chromsaurem Kali, Chlornatrium und rauchender Schwefelsäure sich bildet. Eine rauchende blutrothe Flüssigkeit, vom V. G. 1,9, bei 118° siedend, deren rother Dampf ein V. G. = 77,5 (5,363 gegen Luft) hat. Mit Wasser zersetzt sie sich unter Erhitzung, entweder zu Chromsäure und Chlorwasserstoffsäure,



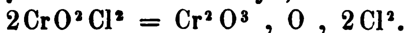
$$CrO^2Cl^2 : 2H^2O = H^2CrO^4 , 2HCl,$$

oder, was wahrscheinlicher, zu Chlordichromsäure und Chlorwasserstoffsäure,



$$2CrO^2Cl^2 : 2H^2O = H^2Cr^2O^6Cl^2 , 2HCl.$$

Sie wirkt höchst energisch, unter. Licht- und Wärmeentwicklung oder Detonation, auf Schwefel, Phosphor, Alkohol etc. Leitet man ihre Dämpfe durch eine glühende Röhre, so zerfällt sie in krystallisirtes Chromoxyd, Sauerstoff und Chlor.



$$2CrO^2Cl^2 = Cr^2O^3 , O , 2Cl^2.$$

Man kennt einen schwarzen Körper, welcher magnetisch ist, und vielleicht ein Oxydoxydul Cr^3O^4, so wie eine braune oder schwarze Verbindung, welche vielleicht ein Bioxyd CrO^2, oder chromsaures Chromoxyd ist.

Ueberchromsäure.

Verdünnte Chromsäureauflösung wird durch Wasserstoffsuperoxyd schön blau gefärbt (S. 50); es entsteht eine Ueberchromsäure, welche sich in Aether mit gleicher Farbe auflöst. Allein sie zersetzt sich sehr bald, indem Chromsäure, selbst

Chromoxyd entstehen, und Sauerstoff entweicht. Sie scheint, analog der Ueberchlor- und Uebermangansäure, $HCrO^4$ zu sein.

Das Chrom wurde 1797 von Vauquelin im Rothbleierz (chromsaurem Blei) entdeckt. Seine Präparate werden aus Chromeisenerz (S. 137) dargestellt.

Vanadin.

At. = V = 51,4.

Ein bis jetzt seltenes Metall, im Vanadinbleierz etc. vorkommend. Aus Vanadinchlorid durch Wasserstoff reducirt, bildet es ein graues Pulver. Es löst sich in Salpetersäure mit blauer Farbe auf.

Chlorvanadin. Durch Erhitzen von Vanadinsesquioxyd in Chlor bildet sich ein Oxychlorid, Vanadyltrichlorid, $VOCl^3$, eine gelbe flüchtige Flüssigkeit, an der Luft gelbe Nebel verbreitend. Es giebt auch $VOCl^2$ und $VOCl$. Die reinen Chloride, VCl^4, VCl^3, VCl^2 entstehen durchEinwirkung von Chlor auf Vanadin.

Vanadinsäure. Durch Erhitzen von vanadinsaurem Ammoniak bleibt Vanadinsäure (-Anhydrid), V^2O^5, als gelbes, rothes oder braunes Pulver zurück, welches schmelzbar ist, und krystallinisch erstarrt. Sie löst sich wenig in Wasser, leicht in Salpetersäure mit gelber Farbe. Ihre Salze sind weifs, gelb oder roth, und gröfstentheils in Wasser auflöslich.

Durch Erhitzen von Vanadinsäure mit Chlorwasserstoffsäure entsteht unter Entwicklung von Chlor eine grüne oder blaue Auflösung von Vanadinbioxyd, VO^2. Die Reduktion erfolgt auch durch Zink und Schwefelsäure oder durch Schwefelwasserstoff oder durch organische Verbindungen.

Beim Erhitzen von Vanadinsäure in Wasserstoff entsteht schwarzes Vanadinsesquioxyd, V^2O^3.

Das Vanadin ist ein fünfwerthiges Element gleich Tantal und Niob (Phosphor, Arsen, Stickstoff). Vanadinsaure Salze sind mit phosphor- und arsensauren isomorph. Andererseits steht es dem Chrom, Molybdän und Wolfram nahe.

Es wurde 1830 von Sefström in gewissem schwedischem Eisen entdeckt, obwohl schon 1801 Del Rio in einem Bleierz von Zimapan in Mexiko ein neues Metall (Erythronium) gefunden zu haben glaubte, dasselbe dann aber für Chrom erklärte; Wöhler bewies, dafs jenes Erz Vanadinbleierz (vanadinsaures Blei) sei. Vanadin hat sich in kleinen Mengen in einigen Eisen- und Kupfererzen, in Sodalaugen u. s. w. gefunden.

Molybdän.

At. = Mo = 92.

Ziemlich sparsam verbreitet, insbesondere als molybdänsaures Blei (Gelbbleierz) und als Schwefelmolybdän (Molybdänglanz).

Durch Glühen von Molybdänsäure in Wasserstoff als graues Pulver, durch Erhitzen von Chlormolybdän in Wasserstoff als weiſse, etwas geschmeidige Blättchen. Hat ein V. G. = 8,6 und ist kaum schmelzbar.

Es bildet drei Oxyde, in denen sich der Sauerstoff = 3 : 4 : 6 verhält.

Molybdänsäure (-Anhydrid), MoO^3, die höchste Oxydationsstufe, stellt man auf verschiedene Art, z. B. durch Rösten von Molybdänglanz, oder durch Erhitzen von molybdänsaurem Ammoniak an der Luft dar. Sie ist ein weiſses Pulver, welches beim Erhitzen schmilzt, beim Erkalten krystallisirt, und beim Glühen sich verflüchtigt. In Wasser löst sie sich wenig, wohl aber in Säuren und Alkalien auf. Ihre Erd- und Metallsalze sind in Wasser unlöslich. Am leichtesten krystallisirt ein molybdänsaures Ammoniak, $Am^6Mo^7O^{24}$, dessen Lösung mit Salpetersäure einen gelben Niederschlag giebt, sobald die kleinste Menge Phosphorsäure hinzugefügt wird.

Molybdänbioxyd, MoO^2, entsteht durch Kochen von Molybdänsäure mit Chlorwasserstoffsäure und metallischem Molybdän, oder durch Zersetzung von Molybdäntetrachlorid, $MoCl^4$, durch Wasser. Aus der dunkelbraunen Flüssigkeit schlägt Ammoniak das Oxyd mit brauner Farbe nieder.

Molybdänsesquioxyd, Mo^2O^3, erhält man beim Kochen der Molybdänsäure mit Chlorwasserstoffsäure und Zink (Kupfer), oder durch Zersetzung des Trichlorids, $MoCl^3$, mit Wasser. Es ist eine Basis, die aus der gleichfalls braunen Auflösung von Alkalien als $H^6Mo^2O^6$ braun gefällt wird, und beim Erhitzen das schwarze Anhydrid Mo^2O^3 hinterläſst.

Die Auflösungen beider Oxyde entfärben sich an der Luft durch Bildung von Molybdänsäure.

Die Auflösung der Molybdänsäure in Chlorwasserstoffsäure wird durch Molybdän oder Zink blau, bevor sie in Folge der Bildung eines jener beiden Oxyde sich braun färbt. Der blaue Körper, welcher auch aus molybdänsaurem Ammoniak und einer Auflösung des Bioxyds sich abscheidet, ist molybdänsaures Molybdänoxyd, Mo^2O^5.

Chlormolybdän. Durch Erhitzen von Molybdän in Chlor entstehen dunkelrothe Dämpfe, die sich zu schwarzem krystallisirtem Tetrachlorid, $MoCl^4$, verdichten. Bei überschüssigem Metall, oder durch Einwirkung von Wasserstoff, entsteht das dunkelrothe, minder flüchtige Trichlorid, $MoCl^3$. Erhitzt man Molybdänbioxyd in Chlor, so sublimirt sich ein weiſses krystallinisches Oxychlorid, $MoCl^2O^2$.

Schwefelmolybdän. Der Molybdänglanz, welcher dem Graph gleicht, ist MoS^2. Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Auflösungen v

Molybdänsäure braunes MoS^3, welches in Schwefelkalium auflöslich ist, und eine Reihe von Schwefelsalzen, die Sulfomolybdate, bildet.

Beim Erhitzen der Molybdänchloride in Ammoniak entstehen Molybdännitretamide, d. h. Verbindungen, welche Stickstoff und Wasserstoff enthalten, in höherer Temperatur den letzteren abgeben, und schliefslich Molybdän hinterlassen.

Die Molybdänsäure wurde 1778 von Scheele entdeckt. Molybdän findet sich in Hüttenprodukten aus Kupferschiefer, namentlich in den Ofensauen der Roharbeit.

Wolfram.

At. = W = 184.

Kommt als Wolframerz (wolframsaures Eisen- und Manganoxydul), als Scheelit (wolframsaurer Kalk) etc. vor.

Das Metall läfst sich durch Glühen von Wolframsäure in Wasserstoff oder mittelst Kohle in der Weifsglühhitze als graues, höchstens etwas gesintertes Pulver darstellen. Seine Schmelzbarkeit im reinen Zustande ist noch nicht erwiesen. Es hat das hohe V. G. von 17,5. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Wolframsäureanhydrid. Von Säuren wird es nicht angegriffen.

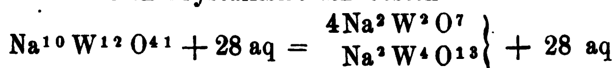
Man kennt zwei Oxyde des Wolframs, Wolframoxyd und Wolframsäure, in denen sich der Sauerstoff wie 2 : 3 verhält.

Wolframsäure, als Anhydrid WO^3, wird erhalten durch Schmelzen des Wolframerzes mit kohlensaurem Natron, Ausziehen des wolframsauren Natrons mit Wasser, Abdampfen mit Chlorammonium, und Glühen des abgeschiedenen wolframsauren Ammoniaks an der Luft. Blafsgelbes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver, dessen V. G. = 6,4 ist. Es ist unschmelzbar und kaum flüchtig.

Dieses Anhydrid entsteht aus der eigentlichen Wolframsäure, welche indessen kaum bekannt ist. Setzt man zu der Auflösung eines wolframsauren Salzes eine Säure, so entsteht ein weifser Niederschlag, welcher entweder eine Verbindung beider Säuren oder ein sehr saures wolframsaures Salz ist, und sich in vielem Wasser auflöst. Kocht man aber den Niederschlag mit der Flüssigkeit, so wird er gelb, und ist nun H^2WO^4, d. h. Wolframsäure.

Ganz eigenthümlich verhält sich aber eine Modifikation, die Metawolframsäure, welche in Wasser löslich und stark sauer ist, fast nur lösliche, krystallisirende Salze giebt, aus dem Barytsalze durch Schwefelsäure erhalten wird, und deren Salze von Säuren nicht gefällt werden. Es ist noch unentschieden, ob diese Modifikation $H^2W^4O^{13}$ oder $H^2W^2O^7$ ist. Wird ihre Auflösung gekocht, oder mit einer Basis gesättigt, so verwandelt sie sich in gewöhnliche Wolframsäure.

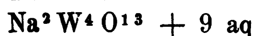
Die wolframsauren Salze der gewöhnlichen (unlöslichen) Säuremodifikation sind äufserst zahlreich. Am einfachsten zusammengesetzt sind die der Säure H^2WO^4 entsprechenden, z. B. das Kalisalz K^2WO^4, der Scheelit $CaWO^4$ und die im Wolframerz enthaltenen $FeWO^4$ und $MnWO^4$. Unter den Natronsalzen krystallisirt am besten



$$Na^{10}W^{12}O^{41} + 28\,aq = \left.\begin{matrix}4Na^2W^2O^7\\ Na^2W^4O^{13}\end{matrix}\right\} + 28\,aq$$

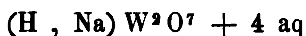
welches sein Krystallwasser bei 100° verliert. Analog ist das schwerlösliche Ammoniaksalz zusammengesetzt.

Metawolframsaures Natron bildet sich, wenn eine Auflösung von wolframsaurem Natron mit frisch gefällter Wolframsäure digerirt, oder mit Chlorwasserstoffsäure versetzt wird, so lange sich der entstehende Niederschlag noch wieder auflöst. Farblose, verwitternde oktaedrische Krystalle. Es ist noch unentschieden, wie diese Salze zusammengesetzt sind, d. h. ob z. B. das Natronsalz



$$Na^2W^4O^{13} + 9\,aq$$

oder



$$(H\,,\,Na)W^2O^7 + 4\,aq$$

ist.

Wolframbioxyd, WO^2, entsteht bei mäfsigem Erhitzen von Wolframsäure in Wasserstoff als schwarzes, braunes oder kupferrothes glänzendes Pulver.

Wolframsaures Wolframoxyd, W^2O^5, bildet sich im Wasserstoff bei noch niedrigerer Temperatur, oder bei Behandlung von Wolframsäure mit Chlorwasserstoffsäure und Zink. Es ist intensiv blau, gleich der Molybdänverbindung, jedoch unlöslich.

Durch Glühen von saurem wolframsauren Natron mit Wolframsäure in Wasserstoff bilden sich kleine goldgelbe in

Säuren und Alkalien unauflösliche Würfel, bei der Elektrolyse des geschmolzenen Natronsalzes ähnliche blaue Krystalle, welche als Verbindungen von wolframsaurem Natron mit wolframsaurem Wolframoxyd betrachtet werden. Man bezeichnet sie als Wolframbronce.

Chlorwolfram. Durch Erhitzen von Wolfram oder einem Gemenge aus Wolframsäure und Kohle in Chlor entstehen verschiedene Produkte. Insbesondere gegen das Ende bildet sich das Hexachlorid, WCl^6, ein fester grauröthlicher Körper, schmelzbar, und in rothen Dämpfen sich verflüchtigend. In Wasserstoff erhitzt, liefert es graues Pentachlorid, WCl^5. Aus überschüssigem Wolfram und Chlor erhält man rothes Tetrachlorid, WCl^4. Außerdem kennt man zwei Oxychloride, nämlich WCl^2O^2, gelbliche Blättchen, und WCl^4O, eine rothe krystallinische Masse, flüchtiger als die übrigen Chlorverbindungen.

Schwefelwolfram. Durch starkes Erhitzen von Wolframsäure in Schwefeldämpfen oder Schwefelwasserstoff entsteht schwarzes WS^2. Schmilzt man Wolframsäure mit Schwefel und kohlensaurem Kali, so erhält man ein Salz in rothen Krystallen, K^2WS^4, Kaliumsulfowolframiat; Säuren fällen aus seiner Lösung braunes WS^3.

Gegen Stickstoff verhält sich Wolfram ähnlich wie Molybdän.

Die Wolframsäure wurde 1781 von Scheele in dem nach ihm benannten Scheelit entdeckt.

Wolframsaures Natron wird in der Färberei und beim Zeugdruck, so wie um Gewebe schwer verbrennlich zu machen angewendet. Die Säure selbst und das blaue wolframsaure Wolframoxyd kommen als Farben, die beiden Natronverbindungen als Broncen in den Handel. (S. ferner Stahl, Wolframstahl.)

Wolfram und Molybdän betrachtet man gewöhnlich als sechswerthige Elemente. Ihre Atomgewichte und ihre Volumgewichte sind = 2 : 1 (ihre Atomvolume sind gleich). Sie bilden mit Chrom und Uran eine Gruppe, und sind in ihren

äureanhydriden RO^3 gleich dem Schwefel, Selen und Tellur sechswerthig. Daneben bestehen aber auch chemische Beziehungen zu den vierwerthigen Elementen (Sn, Ti, Si) und zu den fünfwerthigen (V, Ta, Nb).

Platin.

At. = Pt = 198.

Kommt in Form von Körnern, selten gröfseren Stücken, begleitet von Gold und einigen harten Mineralien im Sand von Flufsbetten in der Provinz Choco des Staates Neu-Granada in Südamerika, bei Nischne-Tagil am Ural und auf der Insel Borneo vor. Jene Körner, gediegen Platin (Platinerz) genannt, sind eine isomorphe Mischung von Platin und Eisen und enthalten zugleich kleine Mengen der dem Platin ähnlichen Metalle (Platinmetalle), des Iridiums, Palladiums, Rutheniums, Rhodiums und Osmiums.

Das Platinerz wird in Königswasser aufgelöst, wobei ein schwarzer Rückstand bleibt, der einen Theil jener Metalle enthält. Die saure Auflösung wird mit Chlorammonium (Salmiak) versetzt, wodurch ein gelber Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak) ensteht, welcher ausgewaschen und geglüht graues poröses Platin (Platinschwamm) liefert. Dieses wird stark zusammengeprefst, weifsglühend gemacht und gehämmert, bis es ein zusammenhängendes geschmeidiges Blech bildet.

Platin ist weifs, mit einem Stich ins Graue, besitzt grofse Geschmeidigkeit und Zähigkeit, so dafs es sich zu dünnen Blättchen und zu äufserst feinem Draht verarbeiten läfst. Sein V. G. ist = 21,5, also gröfser als das der meisten Metalle. Sein Schmelzpunkt liegt so hoch, dafs es in gewöhnlichen Zugöfen nicht schmilzt; nur in den stärksten Gebläseöfen, vor dem Sauerstoff- oder Knallgasgebläse oder in besonderen Tiegeln aus Kalk, in welche man eine durch Sauerstoff angefachte Gasflamme leitet, kommt es in Flufs, und man hat auf letztere Art selbst gröfsere Massen flüssig gemacht und in Formen gegossen. Vor dem Schmelzen wird es weich,

und läfst sich in diesem Zustande durch Hämmern leicht vereinigen, d. h. es ist gleich dem Eisen schweifsbar. Etwas über dem Schmelzpunkt verdampft es.

Behandelt man eine Auflösung von Platinchlorid mit reducirenden Körpern, z. B. Magnesium, Zink, feinzertheiltem Eisen oder mit organischen Stoffen, so schlägt sich das Platin als ein schwarzes Pulver, Platinschwarz (Platinmohr), nieder.

Das Platin hat in jeder Form die Eigenschaft, Gase auf seiner Oberfläche zu verdichten; der graue Platinschwamm, besonders aber das Platinschwarz zeigen dieses Verhalten in hohem Grade. Die bei der Verdichtung frei werdende Wärme bewirkt die Verbindung vieler Gase, so z. B. von Sauerstoff und Wasserstoff (Knallgas), von Sauerstoff und Schwefligsäureanhydrid, von Sauerstoff und den Bestandtheilen des Ammoniaks oder Schwefelwasserstoffs. In manchen Fällen dieser Art wendet man Platindraht in Form einer Spirale an. Platinschwamm, an dem Docht einer Weingeistlampe befestigt, fährt nach dem Auslöschen der Flamme fort zu glühen und die Verbrennung des Alkohols zu unterhalten. Platinschwarz oxydirt die Dämpfe des gewöhnlichen und anderer Alkohole in der Luft unter Erglühen zu Essigsäure und anderer Säuren.

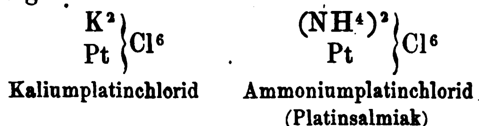
Das Platin wird zu den edlen Metallen gezählt, weil es sich an der Luft nicht oxydirt. Es ist in keiner Säure auflöslich; nur Gemische, welche Chlor entwickeln, z. B. Königswasser, lösen es mit gelbrother Farbe (als Platinchlorid) auf. Dagegen wird es von den reinen Alkalien z. B. Kaliumhydroxyd, von salpetersauren Alkalien und Erden in der Glühhitze oxydirt, weshalb solche Körper in Platingefäfsen nicht geglüht werden dürfen. Mit Phosphor, Arsen, Bor, Silicium und vielen Metallen bildet es schmelzbare Verbindungen.

Chlorplatin.

Die chlorreichste Verbindung, Platinchlorid, ist ein Tetrachlorid, $PtCl^4$, das Platin ist mithin ein vierwerthiges Element, gleich den übrigen Platinmetallen. Allein im Platin-

lorür, $PtCl^2$, und in anderen Verbindungen, erscheint es ır zweiwerthig, gleich dem Zinn.

Platinchlorid, $PtCl^4$, ist in der gelbrothen Auflösung ıs Platins in Königswasser enthalten, und bildet beim Abımpfen zerfliefsliche rothbraune Krystalle. Es ist leicht in 'asser und in Alkohol löslich. Setzt man zu seiner Aufsung ein Kali- oder Ammoniaksalz, so entsteht ein gelber iederschlag



$\left.\begin{matrix}K^2\\Pt\end{matrix}\right\}Cl^6$ Kaliumplatinchlorid

$\left.\begin{matrix}(NH^4)^2\\Pt\end{matrix}\right\}Cl^6$ Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak)

Diese Salze sind in sehr vielem Wasser löslich und kryallisiren in gelben oder röthlichen regulären Oktaedern. as Kaliumsalz hinterläfst nach dem Glühen Chlorkalium und latin, das Ammoniumsalz blos Platin (Platinschwamm). Planchlorid ist hierdurch ein Reagens auf Kali und Ammoniak. ıatriumplatinchlorid und andere ähnliche Salze sind in Vasser leicht auflöslich.

Platinchlorür, $PtCl^2$, entsteht durch Erhitzen von 'latinchlorid als grüngraues in Wasser unlösliches Pulver. ieim Durchleiten von schwefliger Säure durch eine Auflösung es Chlorids bleibt es mit rother Farbe aufgelöst; auf Zusatz on Chlorkalium bildet sich ein lösliches Salz, Kaliumplatinılorür, K^2PtCl^4, welches in dunkelrothen Krystallen anhiefst.

Platinoxyde.

Man kennt ein Platinoxyd, PtO^2, und ein Platin-:ydul, PtO, braune oder schwarze Pulver, welche wahrheinlich die Anhydride von Wasserstoffverbindungen sind, ren erstere als Platinsäure mit den Basen Salze liefert.

Schwefelplatin.

Auch hier giebt es PtS^2 und PtS, braunschwarz von rbe, die mittelst Schwefelwasserstoff erhalten werden, da s Metall sich direkt mit Schwefel kaum verbindet. Sie ıen sich in Schwefelalkalien auf, bilden also Sulfosalze.

Das Platin ist seit der Mitte des 18. Jahrhunderts in Europa bekannt, und wurde durch Watson, Scheffer und Marggraf als eigenthümliches Metall beschrieben. Es wird zur Anfertigung von Destillations- und Kühlapparaten in Schwefelsäurefabriken, und von chemischen Apparaten, wie Schalen, Tiegeln, Röhren verwendet; in Rufsland prägte man einige Zeit lang Münzen aus Platin.

Die Platinmetalle Palladium, Iridium, Osmium, Rhodium, Ruthenium.

Das Platin wird, wie schon erwähnt, von kleinen Mengen aller dieser Metalle begleitet. Einzelne Körner aber sind reich an Iridium, andere bestehen grofsentheils aus diesem, aus Ruthenium und Osmium. Palladium findet sich, mit Gold legirt, in Brasilien, und neben gediegenem Gold und Selenerzen als grofse Seltenheit bei Tilkerode am Harz.

Das Platin und seine fünf Begleiter bilden eine Gruppe, welche in zwei Abtheilungen zerfällt; die Glieder der ersten Abtheilung: Platin, Iridium und Osmium haben gleiches oder nahe gleiches Atomgewicht (198—200), und gleiches oder nahe gleiches V. G. (21—21,5); die zweite Abtheilung: Palladium, Rhodium und Ruthenium, zeigt dieselbe Uebereinstimmung oder Annäherung (Atg. = 104—106; V. G. = 11,5—12). Jedem Gliede der einen Abtheilung entspricht ein Glied der anderen, dem es in chemischer Beziehung analog ist, nämlich:

Platin und Palladium,
Iridium und Rhodium,
Osmium und Ruthenium.

Palladium, Pd. Gleicht dem Platin im Aeufsern vollkommen. Ist schmelzbarer, überhaupt das leichtflüssigste Metall der ganzen Gruppe. Läuft beim Erhitzen blau an; löst sich in Salpetersäure auf; diese Auflösung ist gleich der in Königswasser viel dunkler als die des Platinchlorids; sie enthält Palladiumchlorid, $PdCl^4$, daneben aber auch Chlorür, $PdCl^2$. Mit Kaliumhydroxyd geglüht, verwandelt es sich in schwarzes Palladiumoxydul, welches beim Behandeln mit Wasser zurückbleibt. Mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, bildet es eine gelbe oder braune Masse, die sich mit gleicher Farbe in Wasser löst (Platin wird von saurem schwefelsaurem Kali nicht angegriffen). Es hat zwei Oxyde: Palladiumoxydul und Palladiumoxyd, welche als Anhydride, PdO und PdO^2, braun oder schwarz sind. Ihre Auflösungen in Säuren enthalten gelbe, braune oder rothe Salze, aus denen Alkalien die Basen (wahrscheinlich H^2PdO^3 und H^4PdO^4) braun oder gelb niederschlagen.

Platin und Palladium geben zwei Reihen von Doppelchlorüren: den dunkelrothen R^2PtCl^4 entsprechen gelbgrüne leicht lösliche R^2PdCl^4 (z. B.

liumpalladiumchlorür); und den gelben R^2PtCl^6 entsprechen rothe schwer liche, mit jenen isomorphe R^2PdCl^6 (z. B. Kaliumpalladiumchlorid).

Palladium absorbirt unter allen festen Elementen die gröſste Menge asserstoffgas, welches darin stark verdichtet ist, doch ist das Ganze ine chemische Verbindung.

Iridium, Ir. Weiſs, aber spröde; schwerer schmelzbar als Platin. xydirt sich beim Glühen an der Luft, und wird in mäſsiger Hitze nicht ducirt. Löst sich in keiner Säure, auch in Königswasser nicht auf. Bilet beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd ein braunes unlösliches Oxyd, ei längerem Schmelzen mit Salpeter eine schwarzgrüne Masse, welche it Wasser eine blaue Auflösung von iridiumsaurem Kali giebt. Wird urch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali zwar oxydirt, jedoch in Wasser nicht gelöst.

Das Iridium bildet vier Oxyde. Iridiumoxydul, IrO; Iridiumsesquixyd, Ir^2O^3, schwarz, unlöslich in Säuren; Iridiumbioxyd, IrO^2, blau; Iriiumsäure, IrO^3, giebt mit Kali ein Salz, dessen Auflösung blau ist.

Durch Erhitzen von Iridium in Chlor entsteht ein Trichlorid, $IrCl^3$, welches mit Chlorkalium oder anderen Chloriden leichtlösliche grüne Doppelchloride liefert, welche grüne Auflösungen geben. Ihre Formel ist R^3IrCl^6. Erhitzt man Iridium, gemengt mit Chlornatrium, in Chlor, so bildet sich ein braunrothes Doppelchlorid von gleicher Farbe der Auflösung; die entsprechenden Kalium- und Ammoniumsalze sind fast schwarz, schwer löslich, und alle sind den Salzen des Platins, deren Form sie besitzen, entsprechend = R^2IrCl^6; sie gehen also aus dem Tetrachlorid $IrCl^4$ hervor. In dieser Form ist Iridium in der Auflösung des rohen Platins in Königswasser enthalten.

Rhodium, Rh. Graues Pulver, schwerer schmelzbar als Platin, unauflöslich in allen Säuren, wird durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd zu schwarzem, in Säuren unlöslichem Sesquioxyd; giebt, mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, eine gelbe Auflösung, worin Rhodiumsesquioxyd. Man kennt ähnliche Oxydationsstufen, wie beim Iridium. Die Doppelchloride, $RRhCl^4$, aus dem Trichlorid $RhCl^3$ entstehend, sind roth und eben rosenrothe Lösungen.

Osmium, Os. Schwarzes Pulver, in der stärksten Hitze unschmelzar, in Salpetersäure, leichter in Königswasser auflöslich. Es bildet ein Oxydul, OsO, Sesquioxyd, Os^2P^3, Bioxyd, OsO^2, Osmiumsäure OsO^3 und ine Ueberosmiumsäure, OsO^4 (Os^2O^7?). Diese letztere, welche durch Verrennen des Metalls oder durch Auflösen in Königswasser sich bildet, ist n weiſser, krystallisirter, in Wasser löslicher, schmelzbarer und flüchtiger örper, dessen Dämpfe stark, chlorähnlich riechen und sehr heftig auf den rganismus wirken. Ueberosmiumsaures Kali ist in Lösung gelb und verandelt sich durch einen Ueberschuſs an Basis in grünes osmiumsaures ali. Hierin liegt eine Analogie mit der Uebermangansäure. Es giebt uch rothe Doppelsalze, $ROsCl^4$, welche aus dem Trichlorid $OsCl^3$ entsteen, und noch dunklere, zum Theil schwerlösliche R^2OsCl^6, aus dem Teachlorid $OsCl^4$ sich bildend.

Ruthenium, Ru. Grauweifs, spröde, nächst dem vorigen das strengflüssigste dieser Metalle, in Säuren fast unauflöslich; giebt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd schwarzgrünes rutheniumsaures Kali, welches in Wasser eine orangerothe Auflösung bildet, und wird von schmelzendem saurem schwefelsaurem Kali nicht angegriffen. Mit dem Sauerstoff bildet es dieselbe Reihe von Oxyden, wie das Osmium, aber diese Oxyde werden bei gewöhnlicher Temperatur von Wasserstoff nicht reducirt, wie die aller übrigen Platinmetalle. Am häufigsten erhält man die gelbe Auflösung des Trichlorids, $RuCl^3$, welches mit Chloralkalien violettbraune schwerlösliche Salze $RRuCl^4$ bildet. Die dem Tetrachlorid $RuCl^4$ entsprechenden Verbindungen R^2RuCl^6 sind rothbraun, in Lösung rosenroth. Die Ueberrutheniumsäure hat ähnliche Eigenschaften wie die Ueberosmiumsäure, ist aber gelb.

Wollaston entdeckte 1803 das Palladium und 1804 das Rhodium; Tennant fand 1804 das Iridium und Osmium auf, und Claus zeigte 1845 die Existenz des Rutheniums, welches bis dahin im Iridium übersehen worden war.

Gold.

At. = Au = 196.

Das Gold kommt nur metallisch vor, selten legirt mit Tellur oder Palladium; aber das gediegene Gold enthält stets Silber, mit welchem es isomorph ist; der Silbergehalt variirt von einem Minimum bis 36 p. C. Die Krystalle des Goldes gehören dem regulären System an, und sind um so blasser an Farbe, je mehr Silber sie enthalten. Das Gold findet sich auf Quarzgängen, in älteren krystallinischen Gesteinen, oder in dem durch Verwitterung derselben gebildeten Schuttlande. Im ersten Fall wird es bergmännisch gewonnen; die Quarzmassen werden gepocht und verwaschen oder mit Wasser und Quecksilber (auf Goldmühlen) anhaltend gerieben, wobei sich ein Goldamalgam bildet, welches durch Erhitzen das Quecksilber verliert. Der gröfste Theil des Goldes wird jedoch aus Goldsand durch einen einfachen Schlämmprozefs ausgewaschen (Goldwäschen).

Das Gold ist ein sehr verbreitetes Metall; Spuren von ihm finden sich in den meisten Schwefelkiesen und Arsenkiesen; auch das im Grofsen gewonnene Silber ist oft goldhaltig (güldisch).

Früher schied man das Gold vom Silber durch Salpetersäure (Scheidewasser), welche blos das letztere auflöst. Da diese Methode, wenn sie zur Bestimmung des Goldgehalts dienen soll, nur dann genaue Resultate giebt, wenn das Gold nicht viel mehr als $\frac{1}{4}$ der Legirung beträgt, so nannte man sie: Scheidung durch die Quart (Quartirung). Jetzt wird alles Silber vom Gold, selbst von Spuren desselben, durch Schwefelsäure geschieden, und heifst dies Verfahren das Affiniren. Die granulirte Legirung wird in gufseisernen Kesseln mit Schwefelsäure erhitzt; das Silber löst sich als schwefelsaures Silber auf, und das Gold bleibt zurück.

Reines Gold erhält man aus goldhaltigen Legirungen durch Auflösen in Königswasser und Fällen mit Eisenvitriol, wobei es ein braunes Pulver bildet.

Es ist gelb, äufserst geschmeidig, so dafs feinstes Blattgold eine Dicke von nur $\frac{1}{20000}$ Linie hat; solche dünne Blättchen lassen grünes Licht hindurch. Sein V. G. ist 19,33. Es schmilzt schwerer als Silber und Kupfer. Von den einzelnen Säuren wird es nicht angegriffen, wohl aber vom Königswasser und allen Flüssigkeiten, welche Chlor liefern, z. B. Chlorwasser, oder Salpeter mit Chlorwasserstoffsäure, oder Kochsalz mit Salpetersäure. Die Auflösung ist gelb und enthält Goldchlorid.

Chlorgold.

Goldchlorür, $AuCl$, entsteht durch vorsichtiges Erhitzen des Chlorids, ist gelblich, und zersetzt sich durch Wasser in Metall und Chlorid.

Goldchlorid, $AuCl^3$, durch Abdampfen einer Auflösung von Gold in Königswasser, ist dunkelroth, zerfliefslich. Durch Zusatz von Chlorkalium erhält man gelbrothe Krystalle von Kaliumgoldchlorid $= 2KAuCl^4 + 5$ aq.; mittelst Chlornatrium ähnliches Natriumgoldchlorid $= NaAuCl^4 + 2$ aq.

Goldauflösungen werden durch Phosphor, phosphorige Säure, viele Metalle, Antimontrichlorid, Eisenoxydulsalze, Oxalsäure u. s. w. metallisch gefällt. Mit zinnsaurem Zinnoxydul geben sie einen purpurrothen Niederschlag, Goldpurpur genannt, welcher früher zur Darstellung des rothen Goldglases

(Rubinglas) diente, das aber jetzt aus weifsem Glas mit Zusatz von Goldchlorid dargestellt wird.

Goldoxyde. Schwefelgold.

Goldoxydul, Au^2O, aus Goldchlorür und Kaliumhydroxyd; dunkelviolettes Pulver, zerfällt äufserst leicht in Oxyd und Metall.

Goldoxyd, Au^2O^3, besser Goldsäure, erhält man durch Erhitzen einer Auflösung von Goldchlorid mit kohlensaurem Natron als braunes Pulver, welches am Licht sich reducirt. Seine Verbindungen sind wenig bekannt, doch weifs man, dafs es mit den Basen lösliche und unlösliche Salze giebt, z. B. goldsaures Kali, $KAuO^2$.

Zwischen dem Oxydul und der Säure liegt wahrscheinlich zum mindesten noch eine Oxydationsstufe.

Schwefelgold läfst sich direkt nicht erhalten. Aus Goldchlorid fällt Schwefelwasserstoff braunes Au^2S^3, welches in Schwefelalkalien löslich ist, und Schwefelsalze bildet.

Knallgold ist ein grünbraunes Pulver, welches aus Goldchlorid durch Ammoniak niederfällt, und Stickstoff enthält.

Das Gold erscheint im Chlorid (Bromid, Jodid), Oxyd und Sulfid als ein dreiwerthiges Element.

Die technische Verwendung des Goldes ist bekannt. Zur Vergoldung von Metallen überzieht man die Fläche mit Goldamalgam, glüht und polirt (Feuervergoldung) oder man legt sie in eine Lösung von Kaliumgoldcyanür, welche durch einen schwachen elektrischen Strom zersetzt wird (galvanische Vergoldung). Porzellan vergoldet man durch Auftragen von feinzertheiltem Gold mit einem Schmelzflufs, Einbrennen und Poliren, Holz u. s. w. durch Auftragen von Blattgold, welches durch Leim befestigt wird.

Silber.

At. = Ag = 108.

Das Silber findet sich metallisch (gediegen), und in ınchfachen Verbindungen, von denen folgende die wichtigɘn Silbererze sind:

Silberglanz		$= Ag^2 S$.
Miargyrit		$= Ag Sb S^2$.
Rothgültigerz,	dunkles	$= Ag^3 Sb S^3$.
„	lichtes	$= Ag^3 As S^3$.
Sprödglaserz		$= Ag^{12} Sb^2 S^9$.
Silberhaltiges Fahlerz		$= R^4 Sb^2 S^7$.
	(R = Ag, Cu, Fe, Zn)	
Silberhornerz, Chlorsilber		$= Ag Cl$.

Aufserdem ist der meiste Bleiglanz, (Schwefelblei) $Pb S$, ilberhaltig, und dient zur Gewinnung des Silbers.

Diese ist gewöhnlich mit der des Bleis oder Kupfers erbunden. Silberhaltige Bleierze schmilzt man in Schachtfen mit Eisen und Schlackenzuschlägen oder eisenreichen ichlacken überhaupt, und erhält silberhaltiges Blei (Werklei) und gleichfalls silberhaltigen Bleistein, d. h. ein Geıisch von Schwefeleisen und Schwefelblei, welcher, wiederolt geröstet und mit Eisen etc. geschmolzen, abermals Werklei und Bleistein liefert. Dieser wird durch erneutes Rösten nd Schmelzen allmälig entsilbert. Oder man röstet die Erze nd schmilzt sie mit bleioxydhaltigen Zuschlägen, wobei sie eichfalls Werkblei und Bleistein liefern. Das Werkblei wird einem runden Gebläse-Flammofen (Treibheerd) geschmolın, wobei der Sauerstoff der Luft das Blei in Bleioxyd (Bleiätte) verwandelt, und das Silber übrig bleibt.

Aus silberhaltigen Kupfererzen stellt man durch Schmelzozesse einen Kupferstein dar, d. h. ein Gemisch von Schwelkupfer, Schwefeleisen, Schwefelsilber u. s. w., welchen man ingepulvert in einem Flammofen röstet, wobei die Schwefeletalle sich in schwefelsaure Salze verwandeln. Durch stärıre Hitze sucht man die Sulfate des Kupfers und Eisens ı zersetzen und in reine Oxyde zu verwandeln, während

das schwefelsaure Silber, dessen Zersetzung eine höhere Temperatur erfordert, sich erhält und mit Wasser ausgezogen wird. Aus dieser Auflösung fällt man das Silber durch Kupfer. Diese und ähnliche Methoden nennt man Extractionsmethoden.

Ganz abweichend ist das Verfahren der Silbergewinnung aus eigentlichen Silbererzen in Amerika (Mexiko, Peru); hier bedient man sich der Amalgamation, d. h. man mischt die mit Wasser äufserst fein gemahlene Erzmasse mit Kochsalz, später mit geröstetem Kupferkies, sogenanntem Magistral, dessen Wirkung auf seinem Gehalt an schwefelsaurem Kupferoxyd beruht, und endlich mit Quecksilber. Aus dem Kochsalz (Chlornatrium) und dem schwefelsauren Kupferoxyd bildet sich Kupferchlorid; dies giebt, indem es sich in Kupferchlorür verwandelt, Chlor an das Silber ab, und das Chlorsilber wird durch das Quecksilber zerlegt, wobei Quecksilberchlorür und Silberamalgam entstehen. Das durch Auswaschen erhaltene Amalgam wird destillirt, um das Quecksilber zu verflüchtigen.

Auch in Europa hatte die Amalgamation in modificirter Gestalt Eingang gefunden, ist aber in neuerer Zeit durch die Extractionsmethoden verdrängt worden.

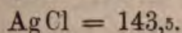
Aus dem mit Kupfer legirten Silber (Münzen) erhält man reines Silber dadurch, dafs man jenes in Salpetersäure auflöst, und das Silber durch Chlorwasserstoffsäure oder Chlornatrium als Chlorsilber fällt. Das ausgewaschene Chlorsilber wird mit Zinkblech, Wasser und ein wenig Chlorwasserstoffsäure behandelt, wodurch es sich zu Silber reducirt, welches man unter Soda oder Potasche zu einem sogenannten Regulus zusammenschmilzt.

Das Silber besitzt die weifseste Farbe und den stärksten Glanz unter allen Metallen, krystallisirt in den Formen des regulären Systems, ist fast ebenso geschmeidig wie das Gold (Blattsilber von $\frac{1}{100000}$ Zoll Dicke; feinster Draht) und hat ein V. G. = 10,5. Es schmilzt leichter als Gold und Kupfer. Geschmolzenes Silber spratzt während des Abkühlens, d. h. es entläfst Sauerstoff, den es im geschmolzenen Zustande absorbirt hatte, wodurch einzelne Theile umhergeworfen werden. Gleich dem Gold oxydirt es sich nicht an der Luft.

Es wird von Salpetersäure und beim Erhitzen von Schwefelsäure aufgelöst, von Chlorwasserstoffsäure kaum angegriffen.

In seinen chemischen Verhältnissen hat das Silber die gröfste Aehnlichkeit mit den Alkalimetallen: Kalium, Natrium, Lithium. Gleich diesen bildet es mit 1 At. der einwerthigen Elemente Chlor, Brom, Jod etc. Verbindungen, ist also gleich allen diesen und dem Wasserstoff einwerthig. Diese Analogie spricht sich ferner in der Isomorphie der Verbindungen aus, insofern die Salze von Kalium, Natrium, Lithium und Silber aus einer und derselben Säure isomorph sind, wiewohl die Heteromorphie diese Regel öfters stört.

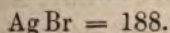
Chlorsilber.


$AgCl = 143{,}5$.

Sein Vorkommen als Silberhornerz und seine Bildung ist bereits erwähnt. Selbst äufserst kleine Mengen Silber in Auflösungen verrathen sich durch den Niederschlag, den Chlorwasserstoffsäure in ihnen hervorbringt, weshalb beide gegenseitig als sehr empfindliche Reagentien betrachtet werden. Der Niederschlag von Chlorsilber ist weifs, käsig, wird aber am Licht violet, schmilzt und erstarrt als eine durchscheinende zähe Masse (daher Hornsilber).

Es krystallisirt in regulären Formen, gleich den Chloriden von Kalium, Natrium u. s. w., und löst sich in den Auflösungen dieser Salze auf, nicht zu einer Verbindung, sondern lediglich zu einer isomorphen Mischung. Durch Metalle (Zink, Eisen, Quecksilber u. s. w.), durch Schmelzen mit Alkalien oder Erden, so wie durch Wasserstoff wird das Chlorsilber zu Silber reducirt.

Bromsilber.


$AgBr = 188$.

Kommt in Chile unter den dortigen Silbererzen vor, und bildet sich aus Silberauflösungen und Bromkalium oder Bromnatrium. Das Bromsilber ist hellgelb, wird am Licht geschwärzt und verhält sich in vieler Hinsicht dem Chlorsilber gleich.

Jodsilber.

$AgJ = 235.$

Jodwasserstoffsäure verwandelt Silber unter Entwicklung von Wasserstoff in Jodsilber, welches sich krystallinisch abscheidet. Als gelben pulverigen Niederschlag erhält man es aus Silberauflösungen durch Jodkalium. Es ist in Ammoniak unauflöslich, im Gegensatz zu Chlor- und Bromsilber, wird aber gleich diesen am Licht dunkel.

Das Verhalten der drei Silbersalze am Licht beruht darauf, daſs ein kleiner Theil derselben zu Chlorür, Ag^2Cl, oder Bromür, Ag^2Br, reducirt wird, welches sich leicht in Silber und Chlorid etc. zersetzt. Hierin besteht die Veränderung, welche Silberplatten oder Papiere, die mit einer dünnen Schicht jener Silbersalze überzogen sind, durch das Licht erleiden, und ihre Anwendung in der Photographie.

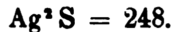
Chlor-, Brom- und Jodsilber lösen sich in unterschwefligsaurem Natron leicht auf, so daſs man sich dieses Salzes bei photographischen Arbeiten bedient, um das unveränderte Silbersalz nach der Einwirkung des Lichts fortzunehmen.

Basen und Oxyde des Silbers.

Silberoxyd, Ag^2O, fällt als Anhydrid aus Silbersalzen durch starke Basen (Kalium- oder Calciumhydroxyd) als braunes Pulver nieder. Wahrscheinlich entsteht zuerst die lösliche Basis, Silberhydroxyd, $HAgO$, von welcher 2 Mol. $= H^2Ag^2O^2$ sich dann in das Anhydrid Ag^2O und H^2O zerlegen. Das Silberoxyd zersetzt viele Salze, und scheidet die Basen derselben ab. Von Mangan- und Eisenoxydulsalzen und überhaupt allen denjenigen, deren Basen sich leicht höher oxydiren, wird es in Silberoxydul, Ag^4O, verwandelt, einen schwarzen Körper, welcher sich leicht in Silberoxyd und Silber zerlegt.

Andererseits entsteht Silbersuperoxyd, AgO, wenn Silber in Ozon sich oxydirt, oder wenn eine Silberauflösung elektrolytisch zersetzt wird. Es ist ein schwarzes krystallinisches Pulver.

Schwefelsilber.


$Ag^2S = 248.$

Der Silberglanz (Glaserz) ist die Verbindung, welche sich auch durch Erhitzen von Silber mit Schwefel, so wie durch Fällung von Silberauflösungen durch Schwefelwasserstoff bildet. Schwefelsilber ist schwarz und verliert den Schwefel in der Hitze nicht. Während das Gold sich direkt nicht mit Schwefel verbindet, zeigt das Silber starke Anziehung zu demselben; es läuft in Luft, welche Spuren von Schwefelwasserstoff enthält, oder in organischen schwefelhaltigen Verbindungen (Eiweiſs) in Folge der Bildung von Schwefelsilber braun oder schwarz an.

Salpetersaures Silber.


$AgNO^3 = 170.$

Die Auflösung des Silbers in Salpetersäure giebt beim Verdampfen das Salz in durchsichtigen farblosen zweigliedrigen Krystallen. Es wirkt ätzend, und wird geschmolzen in Stängelchen gegossen, welche als Höllenstein (Lapis infernalis) officinell sind. Seine Lösung schwärzt organische Stoffe, z. B. die Oberhaut durch Absatz von metallischem Silber.

Silberlegirungen (Goldlegirungen).

Das Silber wird gleich dem Gold zu Münzen und Schmuckgeräthen verarbeitet, wobei man beide Metalle mit einander oder mit Kupfer legirt.

Zur Anfertigung der Münzen werden die Metalle in dem richtigen Verhältniſs in Graphittiegeln zusammengeschmolzen; die Legirung wird in eiserne Formen zu Zainen ausgegossen, diese werden bis zur erforderlichen Dicke gewalzt, und mittelst eines Durchstoſses in Scheiben von der Gröſse der Münze verwandelt. Nachdem sie gewogen (justirt) worden, erhalten sie zwischen guſsstählernen Stempeln die Prägung. Das Gewicht einer Münze heiſst Schrot, der Gehalt an edlem Metall (Feingehalt) Korn. An die Stelle des früheren besonderen Münzgewichts (Karath, Mark, Loth, Grän) ist jetzt mit

Recht das Decimalgewicht getreten, und wird das Feingehalt in Tausendteln ausgedrückt.

So haben die französischen Gold- und Silbermünzen einen Feingehalt von $\frac{900}{1000}$, d. h. 1000 Th. bestehen aus 900 Th. Gold oder Silber und 100 Th. Kupfer.

In Preufsen wurde bisher ein Pfund = 500 Gramm Silber zu 30 Thalern ausgeprägt; jedes Thalerstück enthält also $16\frac{2}{3}$ Gramm Silber. Sein Feingehalt ist wie in Frankreich = $\frac{900}{1000}$.*) Die $\frac{1}{6}$ Thalerstücke besitzen dagegen einen Feingehalt von nur $\frac{520}{1000}$. Von den kleineren Silbermünzen enthalten

			Feingehalt
414	$\frac{1}{12}$ Thalerstücke	($2\frac{1}{2}$ Sgr.)	$\frac{375}{1000}$
1035	$\frac{1}{30}$ „ „	(1 „)	$\frac{220}{1000}$
2070	$\frac{1}{60}$ „ „	($\frac{1}{2}$ „)	$\frac{220}{1000}$

je ein Pfund reines Silber.**)

Es wiegen ein Pfund = 500 Gramm überhaupt:

27 Thalerstücke.
93,6 $\frac{1}{6}$ Thalerstücke.
155,25 $\frac{1}{12}$ „ „
227,7 $\frac{1}{30}$ „ „
455,4 $\frac{1}{60}$ „ „

Nach den neueren Gesetzen ist die Rechnungseinheit im deutschen Reich die Mark. Die Reichsgoldmünzen bestehen aus 9 Th. Gold und 1 Th. Kupfer, die Reichssilbermünzen aus 9 Th. Silber und 1 Th. Kupfer. Von ersteren werden Zwanzig-, Zehn- und Fünfmarkstücke geprägt, deren Normalgewicht 7,9645 — 3,982 — 1,991 Gramm ist. Von Reichssilbermünzen werden Stücke von fünf, zwei und eine Mark und von 50 Pfennigen (0,5 Mark) geprägt, deren Gewicht 27,75 — 11,1 — 5,55 — 2,775 Gramm ist.

Eine Mark ist bekanntlich = $\frac{1}{3}$ Thaler.

Die Legirungen für Schmuckwaaren sind von sehr verschiedenem Gehalt. Silberwaaren haben in Deutschland $\frac{720}{1000}$ — $\frac{800}{1000}$, in Frankreich $\frac{950}{1000}$ und $\frac{800}{1000}$, was aus dem legalen Stempel zu ersehen ist.

Das Versilbern erfolgt in gleicher Art wie das Vergolden.

*) Ebenso die süddeutschen und östreichischen Gulden. 1 preufs. Thaler = $1\frac{3}{4}$ süddeutsche = $1\frac{1}{2}$ östreichische Gulden.

**) Ein Frank, 900/1000 fein, wiegt 5 Grm., enthält also 4,5 Grm. Silber.

Um Münzen und sonstige Silberwaaren zu probiren, giebt es zwei Methoden 1. die ältere, auf trockenem Wege, die Cupellation: die abgewogene Probe wird mit Blei zusammengeschmolzen, auf einer Kapelle, die mit Knochenasche ausgeschlagen ist, unter der Muffel abgetrieben (ähnlich dem Treiben im Grofsen S. 153), und das zurückbleibende Silberkorn gewogen. 2. Die neuere volumetrische Probe: die Auflösung der Legirung in Salpetersäure wird mit einer Kochsalzlösung von bekanntem Gehalt gefällt; aus dem Volum der verbrauchten Salzlösung folgt der Silbergehalt.

Quecksilber.

At. = Hg = 200.
1 Mol. = 1 At.
2 Vol. = 1 At. = 1 Mol.

Nur an einzelnen Orten findet sich das natürliche Schwefelquecksilber, der Zinnober (Idria in Oestreich, Almaden in Spanien, Californien, Peru, China). Man gewinnt das Metall aus ihm, indem man ihn in eigenen Oefen bei Luftzutritt erhitzt; dadurch entstehen schweflige Säure und Quecksilberdämpfe, welche in Condensationsvorrichtungen sich zu dem flüssigen Metall verdichten.

Das Quecksilber ist das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall; bei —39° wird es fest. Es hat (bei 0°) ein V. G. = 13,596. Schon bei mittlerer Luftwärme verdampft es, aber sein Siedepunkt liegt erst bei 360°. Das V. G. des Quecksilberdampfs ist = 100 (6,92 gegen Luft). Da 1 At. Quecksilber = 200 ist, so sind 2 Vol. = 1 At.; das Quecksilber macht folglich eine Ausnahme von der allgemeinen Regel, dafs 1 Vol. eines einfachen Gases = 1 At. des Körpers ist. Dies gilt für das Quecksilber im freien Zustande, denn in flüchtigen Quecksilberverbindungen mufs das Vol. des Quecksilberdampfs = dem Atom = 200 angenommen werden. Quecksilberdämpfe wirken äufserst schädlich beim Einathmen.

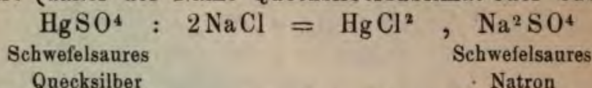
Das Quecksilber wird bei gewöhnlicher Temperatur nur durch aktiven Sauerstoff oxydirt; erhitzt man es an der Luft, so verwandelt es sich etwas unterhalb seines Siedepunkts allmälig in krystallisirtes rothes Oxyd. Dagegen verbindet es sich direkt mit Chlor, Brom, Jod und Schwefel.

Es löst sich in Salpetersäure, und beim Erhitzen in Schwefelsäure auf.

Chlorquecksilber.

Es giebt zwei Verbindungen beider Elemente, Chlorid und Chlorür.

Quecksilberchlorid, $HgCl^2$. Diese Verbindung erhält man durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Chlorwasserstoffsäure oder durch Kochen von Quecksilber mit Schwefelsäure und Erhitzen des schwefelsauren Quecksilberoxyds mit Chlornatrium in Glaskolben, in deren oberen Theil das Chlorid sublimirt (daher der Name Quecksilbersublimat oder Sublimat).



$$\underset{\text{Schwefelsaures Quecksilber}}{HgSO^4} : 2NaCl = HgCl^2 , \underset{\text{Schwefelsaures Natron}}{Na^2SO^4}$$

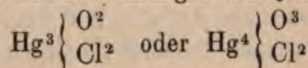
Es bildet weifse zweigliedrige Krystalle oder krystallinische Stücke, deren V. G. = 5,4 ist. In der Hitze schmilzt es, siedet bei etwa 300°, und hat in Dampfform ein V. G. = 135,5 (9,36 gegen Luft). Da

1 Vol. Quecksilber = 200 (s. oben)
2 „ Chlor = 71

so ist 1 Mol. $HgCl^2$ = 271 = 2 Vol.

Das Quecksilberchlorid löst sich in 18 Th. kalten und in 4 Th. kochenden Wassers, leichter noch in Alkohol auf. Es gehört zu den stärksten Metallgiften, und wird als Arzneimittel (Mercurius sublimatus corrosivus), sowie zur Conservirung von Pflanzen und Thierstoffen benutzt.

Versetzt man seine Auflösung mit einem Ueberschufs von Kaliumhydroxyd, so entsteht ein gelber Niederschlag von amorphem Quecksilberoxyd, HgO. Wendet man aber wenig von der starken Basis an, oder statt ihrer kohlensaures Alkali, so entstehen braune Fällungen von Quecksilberoxychlorid.



$$Hg^3\begin{cases} O^2 \\ Cl^2 \end{cases} \text{ oder } Hg^4\begin{cases} O^3 \\ Cl^2 \end{cases}$$

Quecksilberchlorid bildet mit Chlorkalium oder Chlorammonium krystallisirende Doppelchloride, R^2HgCl^4 + aq.

Quecksilberchlorür, HgCl oder $HgCl^2$, entsteht beim Vermischen der Lösung von einem Quecksilberoxydulsalz mit Chlorwasserstoffsäure, oder beim Einleiten von schwefliger

säure in Chloridlösung als weifser Niederschlag; gewöhnlich stellt man es aber auf dieselbe Art wie Quecksilberchlorid dar, indem man das schwefelsaure Quecksilberoxyd mit eben soviel Metall zusammenreibt, als man aufgelöst hatte, und dies Gemisch mit Kochsalz sublimirt.*) Das Sublimat kocht man mit Alkohol aus, um jede Spur anhängenden Chlorids zu entfernen. Das Chlorür bildet viergliedrige Krystalle oder eine weifse strahlig krystallinische Masse, deren V. G. = 7,1 ist, und die am Licht bräunlich wird. Es verflüchtigt sich in der Hitze, ohne zu schmelzen; sein Dampf hat ein V. G. = 117,75 (8,14 gegen Luft). Da

1	Vol.	Quecksilber	= 200
1	„	Chlor	= 35,5
			= 235,5

so ist 1 Mol. = HgCl = 2 Vol. Dampf. Viele Chemiker nehmen das Mol. G. aber doppelt, $Hg^2Cl^2 = HgCl^2$ und glauben, das Quecksilberchlorür bilde 4 Vol. eines Gemenges von Quecksilberchlorid- und Quecksilberdampf, welche beim Abkühlen sich wieder vereinigen.

Quecksilberchlorür ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren; doch wird es von Chlorwasserstoffsäure langsam in Chlorid und Metall zersetzt und dadurch grau. Durch Kalilauge (Auflösung von Kaliumhydroxyd), Ammoniak, Kalkwasser wird es geschwärzt, indem Quecksilberoxydul entsteht.

Es ist unter dem Namen Calomel ein sehr wichtiges Arzneimittel.

Bromquecksilber.

Das Quecksilberbromid, $HgBr^2$, und das Quecksilberbromür, HgBr, haben in jeder Hinsicht die gröfste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Chlorverbindungen.

Jodquecksilber.

Quecksilberjodid, HgJ^2, stellt man dar durch Vermischen der Auflösungen von Chlorid und von Jodkalium. Es fällt als scharlachrothes Pulver nieder, ist löslich in Alkohol

*) Oder man erhitzt ein Gemenge von 271 Th. Chlorid und 100 Th. Quecksilber.

und bildet rothe viergliedrige Krystalle. Durch Schmelzen verwandelt es sich unter Freiwerden von Wärme in eine heteromorphe Modifikation, welche sich verflüchtigt und in gelben zweigliedrigen Krystallen sublimirt, die jedoch durch Reiben wieder in die rothe Modifikation übergehen. Es löst sich leicht in Jodkalium auf, und bildet ein gelbes krystallisirendes Doppeljodid, K^2HgJ^4.

Quecksilberjodür, HgJ, fällt als grüner Niederschlag aus Quecksilberoxydulauflösungen durch Jodkalium, zersetzt sich aber am Licht in Jodid und Metall.

Oxyde und Basen des Quecksilbers.

Quecksilberoxyd, HgO, erhält man durch vorsichtiges Erhitzen von salpetersaurem Quecksilberoxyd oder durch langes Erhitzen des Metalls an der Luft*) (S. 159). Es ist eine rothe schwere krystallinische Masse. Fällt man ein Quecksilberoxydsalz (das Chlorid) durch eine starke Basis, so erhält man einen gelben Niederschlag von feinzertheiltem amorphem Quecksilberoxyd. Es schwärzt sich beim Erhitzen und zerfällt dann in Quecksilber und Sauerstoff. Es ist sehr giftig. Die eigentliche Basis der Quecksilberoxydsalze, H^2HgO^2, ist bis jetzt nicht bekannt.

Quecksilberoxydul, Hg^2O, fällt aus Quecksilberoxydulsalzen durch starke Basen als schwarzes Pulver nieder, zersetzt sich aber in der Wärme und am Licht in Oxyd und Metall. Die noch unbekannte Basis jener Salze würde HHgO sein.

Schwefelquecksilber.

Quecksilbersulfuret, HgS, bildet fast das einzige Quecksilbererz, den Zinnober, welcher im sechsgliedrigen System krystallisirt, sich durch seine rothe Farbe und vollständige Flüchtigkeit in der Hitze auszeichnet. Viel Zinnober wird künstlich dargestellt, indem man die Bestandtheile in Fässern, die horizontal um ihre Axen sich drehen, zu schwarzem amorphem Schwefelquecksilber vereinigt und dies in Kolben subli-

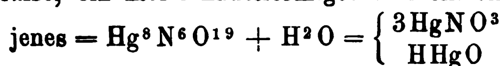
*) In älterer Zeit Mercurius praecipitatus ruber per se genannt.

irt, wobei es in krystallisirten Zinnober übergeht. Schwel und Quecksilber verbinden sich, wenn man sie zusammen hitzt, unter Feuererscheinung zu Zinnober. Auch auf nassem Wege geht das schwarze amorphe Sulphuret in Zinnober ber, z. B. durch Erwärmen eines Gemisches von Quecksilber nd Schwefel mit Kalilauge; reibt man dasselbe anhaltend, o wird das zuerst entstandene schwarze Sulfuret plötzlich u Zinnober. Der Grund dieser Verwandlung ist die Löslichkeit des Schwefelquecksilbers in einem Gemisch von Schwefelkalium und Kaliumhydroxyd, wobei sich ein krystallisirendes Salz, $K^2HgS^2 + 5$ aq, bildet. Der Zinnober hat ein V. G. = 8, schwärzt sich beim Erhitzen und giebt in höherer Temperatur an der Luft Quecksilberdämpfe und schweflige Säure. Er ist nur in Königswasser auflöslich. Schwefelwasserstoff fällt aus Quecksilberoxydsalzen die schwarze amorphe Modifikation. Bei Anwendung von Quecksilberchlorid entsteht anfangs ein weifser Niederschlag von Chlorschwefelquecksilber, $Hg^3S^2Cl^2$.

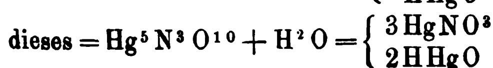
Diquecksilbersulfuret, Hg^2S, fällt als schwarzer Niederschlag aus Quecksilberoxydulauflösungen durch Schwefelwasserstoff, und zersetzt sich leicht in HgS und Hg.

Salpetersaures Quecksilber.

Die Nitrate des Quecksilbers bilden sich beim Auflösen von Quecksilber in Salpetersäure; ist das Metall im Ueberschufs, so entstehen nur Oxydulsalze. Zuerst krystallisirt zwei und eingliedriges normales Nitrat, $2HgNO^3 +$ aq, welches beim Erhitzen mit Wasser unter Abscheidung eines gelben basischen Salzes zersetzt wird. Später krystallisiren basische Salze, ein meist nadelförmiges und ein eingliedriges,

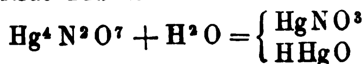


$$\text{jenes} = Hg^8N^6O^{19} + H^2O = \begin{cases} 3HgNO^3 \\ HHgO \end{cases}$$



$$\text{dieses} = Hg^5N^3O^{10} + H^2O = \begin{cases} 3HgNO^3 \\ 2HHgO \end{cases}$$

Diese Salze zersetzen sich schon durch kaltes Wasser in das normale Nitrat und das schon erwähnte gelbe Nitrat,



$$Hg^4N^2O^7 + H^2O = \begin{cases} HgNO^3 \\ HHgO \end{cases}$$

welches durch längere Einwirkung des kochenden Wass
sich schwärzt, indem sich Quecksilber abscheidet, und
petersaures Quecksilberoxyd sich auflöst.

Durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Salpetersä
entsteht salpetersaures Quecksilberoxyd, HgN^2
welches schwer krystallisirt.

Das Quecksilber bildet mit den meisten Metallen
morphe Mischungen, Amalgame genannt, die zum T
krystallisiren. Zinnamalgam dient zum Belegen der Spi

Im Chlorid und Oxyd ist das Quecksilber zweiwert
im Chlorür und Oxydul aber einwerthig, gleich dem Si
und den Alkalimetallen.

Diejenigen Chemiker, welche das Mol. des Chlorürs
Hg^2Cl^2 betrachten, müssen auch $HgHg = Hg$ als zweiwer
ansehen.

Kupfer.

At. = Cu = 63,4.

Das Kupfer findet sich metallisch (gediegen), oxy
besonders aber als Schwefelkupfer; am häufigsten ist
Kupferkies (Schwefelkupfer und Schwefeleisen).

Kupfererze werden gewöhnlich geröstet und mit Zus
von Schlacken, Flufsspath u. s. w. verschmolzen; das R
tat dieses Processes (Roharbeit) ist Kupferstein (Rohst
ein Gemisch der Sulfurete von Kupfer und Eisen, häufi
ber, Blei, Zink, Nickel etc. enthaltend. Durch wiederh
Rösten und Schmelzen (Concentriren oder Spuren) erhält
einen kupferreicheren Stein, Spurstein, welchen man st
röstet und dann reducirend schmilzt. Das Produkt, Sch
kupfer (Rohkupfer), ist ein unreines sprödes Metall, we
einem oxydirenden Schmelzprocefs in Heerden (das
machen) oder in Flammöfen (das Raffiniren) unterworfen
wodurch die fremden Metalle oxydirt und verschlackt we
Reich an Eigenthümlichkeiten sind die Kupferhüttenpro
im Mansfeldischen (die Kupferschieferarbeit) und die in W

Das Kupfer ist durch seine rothe Farbe ausgezeichnet; krystallisirt in regulären Formen, ist sehr geschmeidig und .he, hat ein V. G. = 8,8, und schmilzt weit schwerer als lber. An der Luft geglüht, oxydirt es sich zu Oxydul, dann ı Oxyd (Kupferasche, Kupferhammerschlag); an feuchter ıft oder in der Erde überzieht es sich allmälig mit einer ·ünen Schicht von kohlensaurem Kupferoxyd (edlem Grünıan). Es löst sich am leichtesten in Salpetersäure auf; hlorwasserstoffsäure greift es nicht an; verdünnte Schwefelıure löst es bei Luftzutritt langsam auf,*) concentrirte beim rhitzen (S. 62). Die Kupferauflösungen sind blau (Chlorid ün). Sie werden von Ammoniak intensiv blau gefärbt; sen fällt das Kupfer aus ihnen metallisch.

Chlorkupfer.

Man kennt ein Chlorid und ein Chlorür.

Kupferchlorid, $CuCl^2$, durch Auflösen von Kupferoxyd ı Chlorwasserstoffsäure, Abdampfen der grünen Flüssigkeit, ıd Erhitzen des Rückstandes. Braungelbe Masse. Krystalsirt als $CuCl^2 + 2$ aq mit grüner Farbe.

Kupferchlorür, CuCl, erhält man durch starkes Eritzen des Chlorids, welches die Hälfte Chlor verliert; oder urch Erhitzen von Kupfer in Chlor; oder durch Auflösen ›n Kupferoxydul in Chlorwasserstoffsäure. Im letzteren Fall ıtsteht eine gelbbraune Auflösung, aus welcher das Kupferılorür durch Wasser als weifses krystallinisches Pulver geillt wird. Es löst sich farblos in Ammoniak, allein diese .uflösung wird an der Luft schnell blau.

Basen und Oxyde des Kupfers.

Es sind vier Oxyde bekannt, in welchen der Sauerstoff ch = 1 : 2 : 4 : 6 verhält: Suboxydul, Oxydul, Oxyd, Sesuioxyd.

Kupferoxyd, CuO. Durch Glühen von Kupfer an der

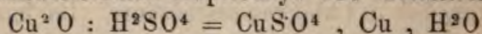
*) Dasselbe thun auch organische Säuren, z. B. Essigsäure, daher Vorcht bei Anwendung kupferner Gefäfse zur Bereitung von Speisen. Kupferılze wirken brechenerregend, selbst giftig.

Luft, oder durch Erhitzen von salpetersaurem oder kohlensaurem Kupferoxyd erhält man es in Form eines schwarzen Pulvers. Es wird von Wasserstoff, Kohle u. s. w. zu Kupfer reducirt, und von Säuren mit blauer Farbe zu Kupferoxydsalzen aufgelöst.

Es ist das Anhydrid des Kupferhydroxyds, der Basis dieser Salze. Diese Basis erhält man durch Zusatz von Kaliumhydroxyd zu der Auflösung des Salze; sie ist schön blau gefärbt, und = $H^2 Cu O^2$ (dihydrische Basis). Durch Erhitzen zerfällt sie, selbst unter Wasser, in schwarzes Anhydrid CuO und Wasser.

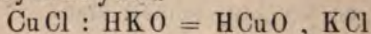
Kupferoxyd dient zur Darstellung blauer und grüner Gläser und Emaillen.

Kupferoxydul, $Cu^2 O$ = ƟuO, kommt als Mineral, Rothkupfererz, in braunrothen regulären Krystallen vor, und bildet sich beim Rösten von Schwefelkupfer mit denselben Eigenschaften. In feinzertheiltem Zustande ist es ein hellrothes Pulver, welches niederfällt, wenn man die Auflösung eines Kupferoxydsalzes, vermischt mit Traubenzucker oder anderen reducirenden organischen Körpern, mit Kalilauge versetzt und erhitzt. (Deshalb ist eine Kupferauflösung ein Reagens für Zucker). In Chlorwasserstoffsäure löst es sich zu Kupferchlorür auf (S. 165). Mit verdünnter Schwefelsäure bildet es schwefelsaures Kupferoxyd und metallisches Kupfer.



$$Cu^2 O : H^2SO^4 = CuSO^4 , Cu , H^2O$$

Durch Behandlung von Kupferchlorür mit Kalilauge scheidet sich ein gelber Körper aus, die Basis der Kupferoxydsalze, Kupferhydroxydul.



$$CuCl : HKO = \underset{\text{Basis}}{HCuO} , KCl$$

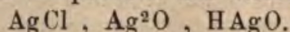
Die beiden Chloride, Oxyde und Basen des Quecksilbers und des Kupfers sind analog zusammengesetzt; beide Metalle sind zweiwerthig in

$$HgCl^2 , CuCl^2 ; HgO , CuO ; H^2HgO^2 , H^2CuO^2;$$

dagegen einwerthig in

$$HgCl , CuCl ; Hg^2 O , Cu^2O ; HHgO , HCuO,$$

und diese letzteren entsprechen den Silberverbindungen



$$AgCl , Ag^2O , HAgO.$$

Setzt man zu weifsem Glase Kupferoxydul, und schmilzt dasselbe ein, so ist das Glas farblos, wird aber durch Behandlung im Feuer intensiv roth. Mit diesem rothen Glase überzieht man weifses Glas (Ueberfangsglas).

Kupfersuboxydul, Cu^4O. Setzt man zu einer Auflösung von Zinnchlorür in Kalilauge eine Kupferoxydauflösung, so bildet sich gelbes Hydroxydul, dann grünes Suboxydul, endlich rothes metallisches Kupfer, daher ist es schwer, den grünen Körper rein zu erhalten. Er oxydirt sich an der Luft und ist ein Analogon des Silberoxyduls Ag^4O.

Kupfersesquioxyd, (Kupfersäure). Durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Kali auf das blaue Kupferhydroxyd H^2CuO^2 entsteht eine rothe Auflösung, in welcher das Kalisalz jener höheren Oxydationsstufe enthalten ist. Sie selbst aber ist noch nicht für sich bekannt, da ihre Verbindung sehr leicht in Kali, Kupferoxyd und Sauerstoff zerfällt, scheint aber Cu^2O^3 zu sein.

Schwefelkupfer.

Dem Oxyd und dem Oxydul entsprechen zwei Sulfurete.

Kupfersulfuret, CuS, läfst sich nur aus Kupferoxydsalzen durch Schwefelwasserstoff erhalten. Ist schwarz und zersetzt sich beim Erhitzen in Dikupfersulfuret und Schwefel. Kommt in geringer Menge in der Natur vor (Kupferindig).

Dikupfersulfuret, $Cu^2S = \mathrm{€u}S$, bildet den Kupferglanz, ferner einen Bestandtheil der übrigen geschwefelten Kupfererze, aller Kupfersteine (S. 164) und entsteht beim Erhitzen von Kupfer mit Schwefel. Beide Elemente verbinden sich sehr leicht mit einander; in fein zertheiltem Zustande schon beim Zusammenreiben; Kupfer verbrennt in Schwefeldampf mit vielem Glanz und starker Wärmeentwicklung. Die Verbindung ist dimorph; denn die künstlich dargestellte krystallisirt regulär, der Kupferglanz zweigliedrig.*) Es ist grauschwarz, verwandelt sich beim Rösten theils in Oxydul und Oxyd, theils in schwefelsaures Kupferoxyd.

---

*) Auch das Ag^2S ist dimorph und in beiden Formen (welche als Mineralien vorkommen) isomorph mit Cu^2S.

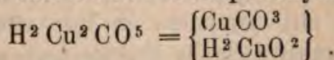
Buntkupfererz heifst eine isomorphe Mischung von $\mathrm{\bar{C}uS}$, CuS und FeS. Der Kupferkies, das wichtigste Kupfererz, ist $\left.\begin{matrix}CuS\\FeS\end{matrix}\right\}$

Kupfersalze.

Schwefelsaures Kupferoxyd, $CuSO^4$, ist das wichtigste der Kupferoxydsalze. Es bildet mit 5 Mol. Wasser blaue eingliedrige Krystalle, welche Kupfervitriol (blauer oder cyprischer Vitriol) heifsen, und entsteht durch Erhitzen von Kupfer mit Schwefelsäure (S. 165), durch Auflösen von Kupferoxyd in verdünnter Schwefelsäure, wird aber in Grofsen durch Rösten von Schwefelkupfer (künstlich bereitetem, oder Kupfersteinen, Kupferkies etc.) und Auslaugen mit Wasser, so wie bei der Silberscheidung durch Extraction und Affiniren (S. 154) gewonnen. Der Kupfervitriol löst sich in 4 Th. kalten Wassers auf, verliert beim Erwärmen das Krystallwasser und wird weifs. Beim Glühen giebt er die Anhydride von Schwefelsäure und von schwefliger Säure, so wie Sauerstoff, und hinterläfst schwarzes Kupferoxyd. In Ammoniak löst er sich mit intensivblauer Farbe zu einer Kupferammoniumverbindung auf.

Kupfervitriol findet vielfache technische Anwendung in der Färberei, zur Darstellung grüner und blauer Farben, zur Conservirung des Holzes (Eisenbahnschwellen) u. s. w.

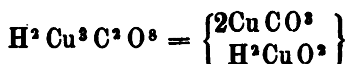
Kohlensaures Kupferoxyd. Das normale Carbonat $CuCO^3$ ist nicht bekannt. Der grüne Niederschlag, welchen kohlensaures Kali oder Natron in Kupferoxydsalzen bildet, ist



$$H^2Cu^2CO^5 = \left\{\begin{matrix}CuCO^3\\H^2CuO^2\end{matrix}\right\}.$$

Diese Verbindung bildet ein schön grünes, zwei- und eingliedrig krystallisirtes Mineral, Malachit. Erst bei 300° verlieren diese Körper Kohlensäure und Wasser und hinterlassen schwarzes Kupferoxyd; beim Kochen mit Wasser aber tritt diese Zersetzung schon theilweise ein, wobei die grüne Farbe schwärzlich wird.

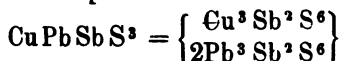
Aufserdem giebt es ein schön blaues gleichfalls zwei- und eingliedrig krystallisirtes Mineral, Kupferlasur



$$H^2Cu^3C^2O^8 = \begin{Bmatrix} 2CuCO^3 \\ H^2CuO^2 \end{Bmatrix}$$

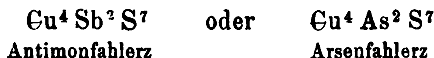
Arsenigsaures Kupferoxyd. Aus Kupfervitriollösung llt arsenige Säure ein grünes Salz (Scheele's Grün), welches s grüne Farbe dient. Noch schöner ist das arsenig-essig-ıure Salz (Schweinfurter Grün).

In der Natur kommen mehre Schwefelsalze des Kupfers or; so z. B. ist der Bournonit eine isomorphe Mischung von Mol. Schwefelantimonkupfer und 2 Mol. Schwefelantimonblei,



$$CuPbSbS^3 = \begin{Bmatrix} Cu^3Sb^2S^6 \\ 2Pb^3Sb^2S^6 \end{Bmatrix}$$

In den Fahlerzen ist ein Schwefelantimonkupfer



$Cu^4Sb^2S^7$ (Antimonfahlerz) oder $Cu^4As^2S^7$ (Arsenfahlerz)

enthalten.

Kupferlegirungen.

Siliciumkupfer. Eine solche Legirung erhält man di-rekt oder durch Schmelzen von Kupfer, Kieselfluorkalium und Kalium oder Natrium. Bei einem Gehalt von 12 p. C. Silicium st sie fast weifs, hart und spröde. Durch Schmelzen der-ıelben mit Kupfer gewinnt man (bei 5 p. C. Si) eine bronce-arbige, welche für Maschinentheile sehr brauchbar ist.

Zinnkupfer. Hierher gehört das Kanonenmetall (Ge-chützmetall, Stückgut) und die antike Bronce mit 10 p. C. Zinn; das Glockenmetall (Glockenspeise) und die Legirung ler chinesischen Becken (Gong-Gongs) mit 16 — 22 p. C. Zinn, sämmtlich von röthlicher Farbe; mit 66 p. C. Zinn rhält man die weifse Legirung für Teleskopspiegel. Aus len kupferreicheren Legirungen scheidet sich bei langsamer Abkühlung eine weifse sehr harte krystallisirte aus, welche Cu^6Sn ist. Die moderne Bronce besteht aus Kupfer und Zink, etwas Zinn und selbst Blei.

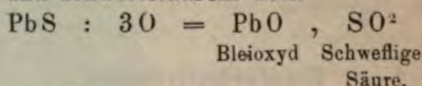
Messing und Neusilber sind zinkhaltige Legirungen. S. Zink.

Blei.

At. = Pb = 207.

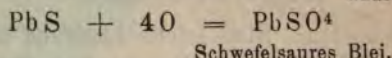
Das Blei findet sich vorzugsweise als Schwefelblei (Bleiglanz), seltener als kohlensaures (Weifsbleierz), schwefelsaures (Bleivitriol), phosphorsaures (Pyromorphit) und arsensaures Blei (Mimetesit).

Die Gewinnung des Blei's aus dem Bleiglanz, PbS, erfolgt dadurch, dafs man ihn in einem Flammofen eine Zeit lang bei Luftzutritt glüht (röstet), und dann bei verstärktem Feuer die Masse zum Schmelzen bringt, wodurch Blei ausfliefst. Das Schwefelblei verwandelt sich beim Rösten in ein Gemenge von Bleioxyd und schwefelsaurem Blei.



$$PbS : 3O = PbO , SO^2$$

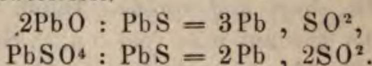
Bleioxyd — Schweflige Säure.



$$PbS + 4O = PbSO^4$$

Schwefelsaures Blei.

Beide wirken in der zweiten Periode der Arbeit auf das unzersetzte Schwefelblei.



$$2PbO : PbS = 3Pb , SO^2,$$
$$PbSO^4 : PbS = 2Pb , 2SO^2.$$

Ist der Bleiglanz silberhaltig, so verschmilzt man ihn nach S. 153. Das beim Abtreiben des silberhaltigen Blei's (Werkblei's) entstandene Bleioxyd (Bleiglätte) reducirt man in Schachtöfen durch Kohle, und erhält so metallisches Blei. Unreines Blei wird gelinde geschmolzen (gesaigert, raffinirt), wobei das reine abfliefst, und ungeschmolzene Legirungen von Blei mit Antimon, Kupfer, Zink etc. zurückbleiben.

Das Blei hat eine blaugraue Farbe und starken Glanz, krystallisirt in regulären Formen, ist weich und wenig fest; sein V. G. ist = 11,4. Es gehört zu den leichtflüssigen Metallen, denn es schmilzt schon bei 335°; in starker Hitze ist es flüchtig. An der Luft verliert es seinen Glanz, und bedeckt sich mit einer weifsen Haut von kohlensaurem Blei. In Berührung mit Luft und kohlensäurehaltigem Wasser löst sich ein wenig als Hydroxyd auf; ist das Wasser hart, d. h. enthält es Chloride oder Sulfate, so ist dies nicht der Fall. An

ır Luft geschmolzen, verwandelt es sich in graues Suboxyd, ınn in gelbes Oxyd. Es löst sich nur in Salpetersäure auf, ›nn wenn es auch von Chlorwasserstoffsäure und von Schwelsäure angegriffen wird, so hindern doch die entstehenden ;hwerlöslichen Salze Chlorblei und schwefelsaures Blei, weil e sich niederschlagen, den weiteren Angriff. Deshalb sind leipfannen und Kessel bei vielen technisch-chemischen Areiten mit Säuren die zweckmäſsigsten. Bei Luftzutritt lösen ber auch schwache Säuren, z. B. organische, wie Essigsäure, lei auf, daher Bleigefäſse bei der Zubereitung von Nahrungsiitteln nicht anwendbar sind.

Chlorblei.

Es giebt nur eine Verbindung, $PbCl^2$, ein weiſses krytallinisches Pulver, beim Vermischen von Bleiauflösungen nit Chlorwasserstoffsäure oder Chlornatrium etc. sich abscheilend. Es ist in Wasser schwer löslich, und schmilzt beim Erhitzen.

Bromblei, $PbBr^2$, ist dem Chlorid ganz ähnlich.

Jodblei, PbJ^2, ist ein schön gelber Niederschlag aus Bleiauflösungen und Jodkalium.

Das Blei gehört hiernach zu den zweiwerthigen Elenenten.

Basis und Oxyde des Blei's.

Man kennt ein Suboxyd, Oxyd, Sesquioxyd und Bioxyd Superoxyd) des Blei's.

Bleisuboxyd, Pb^2O, ein schwarzes Pulver, entsteht ›eim Erhitzen des Blei's an der Luft, reiner durch Erhitzen on oxalsaurem Blei bei Luftausschluſs. Mit Säuren zersetzt s sich in Bleioxyd und Blei.

Bleioxyd, PbO. Durch Schmelzen von Blei bei Luftıtritt, oder durch Erhitzen von kohlensaurem oder salpeteraurem Blei erhält man es als gelbes Pulver (Massikot), chmelzbar, dabei aber krystallinisch und roth werdend. Ein geschmolzenes Bleioxyd ist die Bleiglätte (S. 153), welche

freilich fast immer Kupfer, Eisen, Thonerde, Kalk, Kieselsäure enthält. An der Luft zieht jedes Bleioxyd Wasser und Kohlensäure an, und zerfällt zu weifsem Pulver. Mit den Silikaten (Glas, Thon) schmilzt es sehr leicht zusammen.

Versetzt man eine Bleiauflösung mit Kalilauge, so entsteht ein weifser Niederschlag; dies ist die Basis der Bleisalze, Bleihydroxyd, H^2PbO^2, welches beim Erhitzen in Wasser und Bleioxyd (Anhydrid) zerfällt.

Beide Körper lösen sich in einem Ueberschufs von Kalilauge oder anderen starken Basen auf; das Hydroxyd spielt hierbei die Rolle einer Säure. Aus der Auflösung in Kali- oder Natronlauge krystallisirt das Anhydrid von gelber oder rother Farbe.

Mennige, ein schön rothes Pulver, wird durch gelindes Erhitzen des gelben amorphen Bleioxydes (des Massikots) bei Luftzutritt dargestellt, und ist Pb^3O^4. Entwickelt mit Chlorwasserstoffsäure Chlor, zersetzt sich mit Salpetersäure in Bleioxyd, welches sich auflöst, und in braunschwarzes Bioxyd, welches zurückbleibt. Beim Erhitzen hinterläfst sie Bleioxyd, während Sauerstoff entweicht. Man betrachtet die Mennige gewöhnlich als PbO, Pb^2O^3. Dient als Farbe.

Bleisesquioxyd, Pb^2O^3. Fällt aus der Auflösung von Bleioxyd in Kalilauge durch ein unterchlorigsaures Salz als rothbrauner Niederschlag. Verhält sich gegen Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und beim Erhitzen wie Mennige.

Bleibioxyd (Bleisuperoxyd), PbO^2, wird aus dem Sesquioxyd oder aus Mennige durch Salpetersäure erhalten. Baunschwarz; giebt mit Chlorwasserstoffsäure Chlor, beim Erhitzen Bleioxyd und Sauerstoff, und verwandelt sich in dem Anhydrid der schwefligen Säure unter Erhitzung in weifses schwefelsaures Blei.

Schwefelblei.

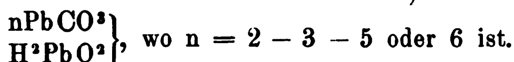
Der Bleiglanz ist Bleisulfuret, PbS; künstlich durch Zusammenschmelzen von Blei und Schwefel darstellbar; krystallisirt in regulären Formen und hat ein V. G. = 7,5. Durch Fällung von Bleiauflösungen mit Schwefelwasserstoff fällt amor-

phes schwarzes Schwefelblei nieder. Die Verbindung schmilzt schwerer als das Metall.

Bleisalze.

Salpetersaures Blei, PbN^2O^6, durch Auflösen von Blei oder Bleioxyd in Salpetersäure, bildet farblose oder weiſse reguläre Krystalle, die in Wasser etwas schwer löslich sind. Giebt beim Erhitzen Bleioxyd, Stickstoffdioxyd und Sauerstoff.

Kohlensaures Blei. Im Mineralreich findet man das normale Salz $PbCO^3$ als Weiſsbleierz in weiſsen glänzenden zweigliedrigen Krystallen. Kohlensaures Natron giebt in Bleiauflösungen einen weiſsen Niederschlag, dessen Zusammensetzung je nach der Temperatur und Verdünnung sich ändert, der aber stets ein basisches Salz ist,



$$\left.\begin{matrix} nPbCO^3 \\ H^2PbO^2 \end{matrix}\right\}, \text{ wo } n = 2 - 3 - 5 \text{ oder } 6 \text{ ist.}$$

Mit dem Namen Bleiweiſs bezeichnet man ein Gemenge dieser basischen Carbonate, in welchem gewöhnlich das zuerst angeführte ($n = 2$) vorherrscht. Man stellt es durch Einleiten von Kohlensäure in die Auflösung von basisch essigsaurem Blei (durch Kochen von Essigsäure mit überschüssiger Bleiglätte) dar. Ist so viel gefällt, daſs die Flüssigkeit nicht mehr basisch (alkalisch) reagirt, so fällt sich bei weiterem Einleiten von Kohlensäure das unter dem Mikroskop krystallisirt erscheinende normale Carbonat.

Die ältere (holländische) Methode der Bleiweiſsbereitung besteht darin, daſs man Bleiplatten in Töpfe steckt, die etwas Essig enthalten, sie bedeckt und mit Lohe oder Mist umhüllt längere Zeit stehen läſst. Es scheint, daſs hierbei die Bildung von basisch essigsaurem Blei der des Bleiweiſses vorangeht. Das Bleiweiſs, eine vielgebrauchte weiſse Anstrichfarbe, wird in den billigeren Sorten mit feingemahlenem Schwerspath, auch mit Kreide versetzt.

Schwefelsaures Blei, $PbSO^4$, kommt als Bleivitriol vor, und fällt aus Bleiauflösungen durch Schwefelsäure ode

schwefelsaure Salze in Form eines weifsen Pulvers. Es ist selbst in Säuren kaum auflöslich und in der Hitze unzersetzbar.

Unter den Mineralien finden sich mehrere Schwefelsalze des Blei's, insbesondere Schwefelantimonblei, welches einen Bestandtheil des Bournonits bildet (S. 169).

Bleilegirungen.

Zinnblei. Das Zinn wird häufig mit Blei legirt verarbeitet. Das Schnellloth der Klempner besteht ebenfalls aus Zinn und Blei. Schmilzt man beide zusammen, so erstarrt beim Abkühlen die Mischung $PbSn^3$ bei 187° in der übrigen noch flüchtigen Masse. Als Rose'sches Metall bezeichnet man ein Gemisch aus 1 Th. Zinn, 1 Th. Blei und 2 Th. Wismuth, welches schon bei 94°, also unterhalb des Kochpunkts vom Wasser, schmilzt. Man bedient sich seiner oder ähnlicher leichtflüssiger Legirungen zur Herstellung von Abgüssen und Formen für den Holzschnitt, Kattundruck u. s. w. Das Letternmetall der Schriftgiefser besteht aus Antimon und Blei.

Thallium.

At. = Tl = 204.

Findet sich in sehr kleiner Menge in manchen Schwefelkiesen, und geht beim Rösten oder Verbrennen derselben in den Flugstaub oder in den Schlamm der Schwefelsäurekammern über. Aufserdem in Salzsoolen (Nauheim).

Das Thallium ist weifs, sehr weich, hat ein V. G. = 11,8, schmilzt schon bei 290°, verflüchtigt sich beim Glühen und färbt blaue Flammen grün. An der Luft bedeckt es sich fast so rasch wie die Alkalimetalle mit einer weifsen Hydroxydschicht, ebenso unter Wasser, Alkohol etc., und läfst sich am besten in concentrirter Glycerinlösung aufbewahren. Es wird von Salpetersäure und Schwefelsäure, kaum aber von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst.

Durch Verbrennen des Thalliums entsteht braunes Thalliumoxyd, Tl^2O, welches sich in Wasser zu einer alkalischen und ätzenden Flüssigkeit auflöst. Aus dieser Auflösung scheidet sich beim Verdunsten die Basis der Salze, Thalliumhydroxyd = HTlO, als krystallinischer Körper ab, welcher aus der Luft Kohlensäure anzieht.

Die Thalliumoxydsalze besitzen ein hohes V. G., sind isomorph mit den Kalisalzen, z. B. das Sulfat, Tl^2SO^4, das Nitrat, $TlNO^3$, das lös-

hste von allen. Chlorwasserstoffsäure fällt aus ihnen schwerlösliches Thalliumchlorid, TlCl, welches dem Chlorblei höchst ähnlich ist*). Zink scheidet aus den Lösungen dieser Salze krystallisirtes Thallium ab.

Aus der Auflösung des Metalls in Königswasser erhält man gelbe Blättchen von Thalliumtrichlorid, $TlCl^3$, welches schwer löslich ist. Vermischt man seine Lösnng mit Kalilauge, so schlägt sich ein brauner Körper nieder, welcher Thalliumsesquioxyd = Tl^2O^3 ist. Derselbe löst sich in Säuren auf, und aus den Auflösungen krystallisiren Dithalliumsalze (in 1 Mol. 2 Vl = Ŧl enthaltend).

Das Thallium ist in wissenschaftlicher Hinsicht von grofsem Interesse; es steht einerseits dem Kalium, andererseits dem Mangan, Chrom etc. nahe.

Die Thalliumsalze sind giftig.

Das Thallium wurde 1862 gleichzeitig von Crookes und Lamy entdeckt, und ist noch sehr selten. Es zeigt im Spectrum eine grüne Linie.

Indium.

At. = In = 113,7.

Höchst selten, in einzelnen Arten Zinkblende und im Flugstaub mancher Röstöfen. Ein weifses dehnbares, weiches Metall, dessen V. G. = 7,4 ist. Es schmilzt sehr leicht, schon bei 176°, liefert ein flüchtiges Chlorid und weifse Salze, aus denen starke Basen weifses schleimiges Hydroxyd, H^6InO^6, fällen, welches beim Erhitzen hellgelbes Indiumoxyd, In^2O^3, hinterläfst. Schwefelwasserstoff schlägt aus den Auflösungen dunkelgelbes Schwefelindium nieder.

Indium färbt die Löthrohrflamme blau, und zeigt im Spectrum eine blaue Linie. Es wurde von Reich und Richter entdeckt.

Kadmium.

At. = Cd = 112.
1 Mol. = 1 At.
2 Vol. = 1 At. = 1 Mol.

Der Greenockit, ein sehr seltenes Mineral, ist Schwefelkadmium. Die sehr häufige Zinkblende (Schwefelzink) enthält oft Schwefelkadmium, und der Zinkspath (kohlensaures Zink) enthält zuweilen kohlensaures Kadmium. Daher gewinnt man das Kadmium gemeinschaftlich mit dem Zink, und da es flüch-

*) Das Jodid ist gelb, gleich dem Jodblei. Gegen Platinchlorid verhalten sich die Thalliumsalze wie die des Kaliums und Ammoniums.

tiger als dieses ist, so ist das zuerst destillirende Zink am reichsten an Kadmium. Ein solches Zink löst man in einer Säure auf, fällt das Kadmium durch Schwefelwasserstoff, verwandelt das Schwefelkadmium in Oxyd und reducirt dies durch Kohle oder Wasserstoff.

Das Kadmium ist zinnweifs, weich und geschmeidig; es krystallisirt in regulären Formen und hat ein V. G. = 8,6. Es ist leichter schmelzbar und flüchtiger als Zink *). Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es zu braunem Oxyd. Es löst sich in den Säuren leicht auf.

Alkalien geben in den Auflösungen der Kadmiumsalze einen weifsen Niederschlag von Kadmiumhydroxyd, H^2CdO^2, der Basis der Salze, welcher durch Erhitzen in Wasser und das schon erwähnte braune Kadmiumoxyd, CdO, zerfällt; dieses krystallisirt in regulären Formen, hat ein V. G. = 8,1, läfst sich auch durch Erhitzen des kohlensauren oder salpetersauren Kadmiums erhalten, und ist unschmelzbar und feuerbeständig.

Kadmiumchlorid, $CdCl^2$, ist schmelzbar, flüchtig und leicht löslich. Schwefelsaures Kadmium krystallisirt als $3CdSO^4 + 8$ aq. Kohlensaures Kadmium, als Niederschlag erhalten, ist $CdCO^3$.

Schwefelkadmium, CdS. Das natürliche ist der gleich dem Zinnober sechsgliedrig krystallisirte Greenockit. Im amorphen Zustande erhält man die Verbindung durch Zersetzung der Kadmiumsalze mit Schwefelwasserstoff als schön gelben Niederschlag, als Malerfarbe brauchbar. Es wird durch Schmelzen für sich oder mit Alkali und Schwefel in den krystallisirten Zustand übergeführt, und hat dann ein V. G. = 4,6

Das Kadmium ist gleichfalls ein zweiwerthiges Element.

Kadmiumlegirungen. Sie sind sehr leichtflüssig; ein Schnellloth aus Blei, Zinn und Kadmium ist sehr zähe, läfst sich gut hämmern und walzen, und ein Rose'sches Metall (S. 174), mit Kadmium versetzt, schmilzt schon bei 70°.

---

*) Der Kadmiumdampf hat ein V. G. = 56, mithin sind, gleichwie beim Quecksilber, 2 Vol. = 1 At.

Das Kadmium wurde 1818 von Herrmann und von romeyer fast gleichzeitig entdeckt.

Zink.

At. = Zn = 65.

Findet sich als Zinkoxyd (Rothzinkerz), als Schwefelzink inkblende), als kohlensaures Zink (Zinkspath und Zink-üthe), und als kieselsaures Zink (Kieselzinkerz).

Das meiste Zink wird aus dem Zinkspath (Galmei) ge-onnen, welcher gebrannt und dadurch in Zinkoxyd verwan-elt wird, worauf man ihn mit Kohlenklein mengt und in uerfesten thönernen Retorten (Muffeln) oder Röhren glüht. Das reducirte Zink verflüchtigt sich, und das durch Abkühlung verdichtete flüssige Metall wird in Vorlagen gesammelt. Man schmilzt es in eisernen Kesseln, gießt es in Platten und walzt diese zu Blech.

Das Zink krystallisirt sechsgliedrig, hat körnigen oder blättrigen Bruch und bläulichweiße Farbe. Es ist etwas spröde, bei 100—150° geschmeidig, bei 200° wieder sehr spröde. Es hat ein V. G. = 7,0—7,15, je nachdem es in starker oder mäßiger Hitze geschmolzen war; gewalztes wiegt bis 7,2. Es schmilzt noch vor dem Glühen bei etwa 400°, und verwandelt sich in stärkerer Hitze in Dampf. An der Luft bedeckt es sich mit einer grauen Haut von kohlensaurem Zink; erhitzt, verbrennt es mit blauweißer Flamme zu Zinkoxyd. In Säuren löst es sich leicht auf.

Zinkoxyd und Zinkhydroxyd.

Alkalien bilden in Zinkauflösungen einen weißen Niederschlag, Zinkhydroxyd, die Basis der Zinksalze, H^2ZnO^2. Durch Erhitzen zerfällt derselbe in Wasser und Zinkoxyd, ZnO, welches beim Verbrennen von Zink oder beim Glühen von kohlensaurem Zink gleichfalls zurückbleibt. Weißes, beim Erhitzen vorübergehend gelbes Pulver. Krystallisirtes Zinkoxyd bildet sich bei Hüttenprocessen (Zinkofenbruch)

und findet sich als Rothzinkerz. Zinkoxyd ist unschmelzbar und feuerbeständig, und wird in starker Hitze von Wasserstoff und von Kohlenoxyd reducirt.

Es wird in neuerer Zeit durch Verbrennen von Zinkdämpfen dargestellt, als Zinkweiſs in den Handel gebracht, und anstatt des Bleiweiſses als weiſse Anstrichfarbe benutzt.

Schwefelzink.

Die Zinkblende ist Schwefelzink, ZnS. Sie krystallisirt regulär, hat eine gelbe, braune oder schwarze Farbe und enthält dann Schwefeleisen in isomorpher Beimischung. Schwefel und Zink verbinden sich direkt nicht gut. Schwefelwasserstoff fällt aus Zinksalzen weiſses amorphes Schwefelzink.

Zinksalze.

Das Zink ist ein zweiwerthiges Element, und seine Salze sind in der Regel isomorph mit denen des Mangans, Eisens, Nickels, Kobalts und Magnesiums.

Chlorzink, $ZnCl^2$, ist schmelzbar und flüchtig.

Schwefelsaures Zink, durch Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure, krystallisirt als $ZnSO^4 + 7\,aq$ in zweigliedrigen Formen. Es wird im Groſsen durch Rösten und Auslaugen von Zinkblende gewonnen und als Zinkvitriol (weiſser Vitriol), der aber oft eisen- und kupferhaltig ist, für Arzneizwecke und bei der Bereitung von Firnissen gebraucht. In starker Glühhitze zersetzt sich das Salz in Zinkoxyd, schweflige Säure und Sauerstoff.

Kohlensaures Zink. Der Zinkspath oder Galmei ist das normale Carbonat $ZnCO^3$. Durch Fällung von schwefelsaurem Zink mit Kalibicarbonat erhält man einen krystallinischen wasserhaltigen Niederschlag $= 2\,ZnCO^3 + 3\,aq$. Wendet man aber normales kohlensaures Alkali an, so ist der Niederschlag ein basisches Salz, dessen Zusammensetzung je nach der Concentration und Temperatur wechselt, häufig aber $= H^4\,Zn^3\,CO^7 = \left.\begin{matrix} ZnCO^3 \\ 2\,H^2ZnO^2 \end{matrix}\right\}$ ist.

Zinklegirungen.

Die wichtigsten sind die aus Kupfer und Zink bestehen-, das Messing, welches 70 p. C. Kupfer, und der Roth-, welcher 85 p. C. Kupfer enthält, wiewohl dies Verhält- beider Metalle je nach der Anwendung abgeändert wird.

Eisen.

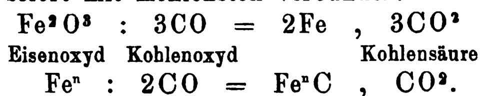
At. = Fe = 56.

Das Eisen ist unter allen Metallen das verbreitetste, es det sich oxydirt und geschwefelt. Metallisches Eisen kommt ir als Meteoreisen auf die Oberfläche der Erde.

Zur Gewinnung dieses wichtigen Metalls dienen blos die ydirten Verbindungen des Mineralreichs (Eisenerze). Diese ad: Magneteisen (Eisenoxydoxydul), Eisenglanz und Roth- enstein (Eisenoxyd), Brauneisenstein (Eisenhydroxyd) und atheisenstein (kohlensaures Eisenoxydul).

Die Gewinnung des Eisens aus diesen Erzen ist eine in- rekte, denn ihre Verschmelzung liefert Kohleneisen (Roh- sen), aus welchem durch einen besonderen oxydirenden hmelzprocess das metallische Eisen (Stabeisen) hervorgeht.

Die Eisenerze brechen theils in Quarz (Kieselsäure), theils Kalkstein (kohlensaurem Kalk). Jene werden mit Kalk- ein, diese mit Quarz oder anderen kieselsäurehaltigen Zu- hlägen gemengt (beschickt), Erze beider Art werden direkt emischt (gattirt), und die Beschickung wird in Schachtöfen it Gebläse (Hohöfen) in der Art verschmolzen, dafs man urch die obere Oeffnung (Gicht) abwechselnde Portionen der eschickung und des Brennmaterials (Holzkohle, Koak, Stein- ohle) einträgt. Durch die reducirenden glühenden Gase Kohlenoxyd insbesondere) wird das Eisenoxyd reducirt, das Eisen aber sofort mit Kohlenstoff verbunden.



$$Fe^2O^3 \;:\; 3CO \;=\; 2Fe \;,\; 3CO^2$$

Eisenoxyd Kohlenoxyd Kohlensäure

$$Fe^n \;:\; 2CO \;=\; Fe^nC \;,\; CO^2.$$

Während das Kohleneisen (Roheisen) schmilzt, verbinden sich Kieselsäure und Kalk zu der gleichfalls flüssigen Hoh- ofenschlacke, einem Kalksilikat, welche das Roheisen bedeckt.

Dieses läfst man von Zeit zu Zeit aus dem Ofen in Sandformen fliefsen, in denen es erstarrt.

Aufser Kohlenstoff (bis 5 p. C.) enthält das Roheisen kleine Mengen Silicium, selbst Phosphor, welche durch Reduktion von etwas Kieselsäure und Phosphorsäure der Beschickung entstanden sind, so wie häufig Mangan, welches in den Eisenerzen verbreitet ist.

Aus leichtschmelzbaren Erzen (Braun- und Spatheisenstein) und bei Holzkohlen, überhaupt unter Umständen, wo die Temperatur im Hohofen nicht zu hoch ist, entsteht weifses Roheisen; aus strengflüssigen Erzen erbläst man dagegen, namentlich bei Koaks, graues Roheisen. Jenes ist in seiner vollkommensten Form, dem Spiegeleisen, silberweifs, grofsblättrig, äufserst hart und spröde; es löst sich in Chlorwasserstoffsäure auf, ohne dafs Kohlenstoff sich abscheidet; das Wasserstoffgas ist mit dem Dampfe eines eigenthümlich riechenden Kohlenwasserstoffs gemengt. Im weifsen Roheisen ist der Kohlenstoff ganz und gar an das Eisen gebunden. Graues Roheisen hat eine mehr oder weniger dunkle Farbe, ist blättrig oder körnig, viel weniger hart, selbst etwas geschmeidig, und daher allein für Gufswaaren tauglich (Gufseisen), während das weifse zur Gewinnung von Stabeisen und Rohstahl dient. Beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure verhält es sich wie das weifse, läfst aber schwarze Blättchen von Graphit zurück, welche der Masse des Kohleneisens eingemengt waren; das graue Roheisen ist also ein Gemenge von kohlenstoffärmerem weifsem Roheisen mit Graphit.

In Folge des Siliciumgehalts hinterläfst das Roheisen beim Auflösen eine Siliciumverbindung, während etwas Kieselsäure in die Auflösung geht. Der Phosphor verwandelt sich in Phosphorsäure. Die sehr kleine Menge Schwefel, welche in manchem Roheisen vorkommt, entweicht als Schwefelwasserstoff. Auch Kupfer findet sich oft vor.

Das Roheisen schmilzt in starker Rothglühhitze; das graue wird bei schneller Abkühlung weifs, hart und spröde. An der Luft geglüht, verliert es in Folge von Oxydation Kohlenstoff und wird stahl- und stabeisenartig.

Die Umwandlung des weifsen Roheisens in Stabeisen erfolgt entweder durch Umschmelzen mit Holzkohlen und mit

e des Gebläses in einem Heerd (Frischheerd, Frischfeuer), Frischen des Eisens, oder in einem mit Steinkohlen gerten Flammofen (Puddelofen), das Puddeln. In beiden ɜn oxydirt der atmosphärische Sauerstoff einen Theil Eisen, lenstoff und Silicium, es entsteht kieselsaures Eisenoxydul sch- und Puddlingschlacke) und der Ueberschufs des oxyɜn Eisens (Oxydoxydul) zersetzt sich mit dem Rest des len- und Siliciumeisens, so dafs das Eisen zuletzt in beisen übergeht, wobei es seinen flüssigen Zustand ver-;, und knetbare, teigige Massen (Luppen) bildet, welche ɜr dem Hammer ausgereckt werden.

Das Stabeisen enthält noch alle Bestandtheile des Rohns, jedoch nur in sehr kleiner Menge (Kohlenstoff 0,01 — p. C.). Es ist grauweifs, glänzend, spaltbar nach den chen des Würfels, sehr zähe und geschmeidig, und in gemiedeten oder gewalzten Massen von sehniger und hakiger ktur. Jene Eigenschaften und seine Festigkeit bedingen ne vielfache Anwendung, allein schon kleine Mengen Schwemachen es rothbrüchig, etwas gröfsere von Phosphor kaltichig. Es ist in der Weifsglühhitze (Schweifshitze) weich, st sich schweifsen (getrennte Massen vereinigen sich unter m Hammer), aber nicht schmelzen. Sein V. G. ist 7,8, in instem Draht noch etwas gröfser (graues Roheisen = 7,0, eifses = 7,6 im Durchschnitt).

Stahl. Wenn das Eisen mehr Kohlenstoff enthält als as Stabeisen (mehr als $\frac{2}{3}$ p. C.) und weniger als das Rohisen (weniger als etwa 2 p. C.), so hat es die Eigenschaft, lurch Glühen und schnelles Abkühlen sich härten zu lassen md heifst dann Stahl. Der Stahl ist hellgrau, sehr feinkörnig, läfst sich schmieden und schweifsen, und übertrifft in Festigkeit alle anderen Eisenarten. Er läuft, nachdem er gehärtet worden, beim Erhitzen mit Farben an (das Anlassen les Stahls), und man bedient sich dieses Mittels, um die Sprödigkeit des gehärteten zu vermindern. Seiner Natur nach läfst er sich auf zweierlei Art darstellen: 1. indem man dem Roheisen (welches weifses sein mufs) einen Theil Kohlenstoff entzieht, was in Heerden (Rohstahlfeuer) oder in Puddelöfen (für Puddelstahl) oder in retortenartigen Gefäfsen geschieht, in welchen das flüssige Roheisen von Luft durchströmt wird

... eisen in erheb
bei e... den glühen
...enstoff aufnimmt. Auch
...- und Stabeisen entsteht
...ter als Stabeisen: man
... in allen Theilen homogen

...urch Erhitzen von Eisenoxyd
...hwarzes oder graues, zuweilen

... Luft, d. h. es verwandelt sich
Sauerstoff, Wasser und Kohlen-
...xydul, welches aber seinerseits
... der Weißglühhitze verbrennt
...merschlag). Glühendes Eisen zer-
...st sich in Chlorwasserstoffsäure als
Schwefel- und Salpetersäure als mon-
... (Eisenoxydulsalze) mit grünlicher
... Chlorid, in concentrirter Salpeter-
... (Eisenoxydsalz) mit rother oder

...

= 56) ist zweiwerthig, d. h. es
At. eines einwerthigen Elements
Eisenchlorür, oder mit 1 At. eines
O zu FeO = Eisenoxydul, oder mit
... Allein es giebt auch Eisenverbin-
...stets 2 At. Eisen (Fe^2 = Fe = 112)
Gruppe von 2 Eisenatomen ist sechs-
...bindet sich z. B. mit 6 At. Chlor zu
...oder mit 3 At. Sauerstoff zu FeO^3

... welches sich ebenso verhält, würde
...sicht gedacht. Wir können diejeni-
welche im Mol. ein Atom Eisen
diejenigen, welche das sechswerthige
enthalten, diatome Verbindungen

... absorbirt aus der Luft etwas Ammoniak.

Chloreisen.

Eisenchlorür, $FeCl^2$, durch Glühen von Eisen in Chlorwasserstoffgas, ist weifs, schmelzbar und flüchtig. Löst man Eisen in Chlorwasserstoffsäure auf, so krystallisirt $FeCl^2 + 4$ aq mit grüner Farbe.

Eisenchlorid, $FeCl^6$, entsteht beim Erhitzen von Eisen in Chlor als flüchtige braune metallglänzende Blättchen. Es zerfliefst an der Luft. Sein V. G. in Gasform ist = 162,5 (11,23 gegen Luft); also

$$\begin{array}{lll} \text{1 Doppelat. Eisen} & = Fe & = 112 \\ \text{6 At. Chlor} & = Cl^6 & = 213 \\ \hline & \multicolumn{2}{l}{= \text{1 Mol. Eisenchlorid} = 325 = \text{2 Vol. Dampf.}} \end{array}$$

Eisenchloriddämpfe entwickeln sich aus glühenden Laven (Vesuv) oft in grofser Menge, und bilden durch Zersetzung mit dem Wasserdampf der Luft Chlorwasserstoffsäure und Eisenoxyd, welches dabei krystallisirt (Eisenglanz) und die Oberfläche und die Höhlungen der Lava bedeckt. Auch künstlich kann man diese Bildung des Eisenglanzes nachahmen. Aus der Lösung in Wasser erhält man, gleichwie aus der gelbrothen Auflösung von Eisenoxyd in Chlorwasserstoffsäure, rothe Krystalle = $FeCl^6 + 12$ aq.

Oxyde und Hydroxyde des Eisens.

Eisenoxydul, FeO. Beim Glühen von Eisenoxyd in Kohlenoxyd entsteht zuerst Eisen, dann Kohleneisen (S. 179); wendet man ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure an, so entsteht schwarzes Eisenoxydul. Eisenoxyd wird durch Wasserstoff in der Hitze zu Metall; in einem Gemenge gleicher Vol. Wasserstoff und Wasserdampf reducirt es sich jedoch zu Oxydul.

Eisenoxydulsalze geben mit Alkalien einen weifsen Niederschlag, Eisenhydroxydul, H^2FeO^2, die Basis der monatomen oder Oxydulsalze. Dieser Körper zieht an der Luft schnell Sauerstoff an und verwandelt sich in braunes Eisenhydroxyd.

Eisenoxydoxydul, $Fe^3O^4 = \left.\begin{matrix}Fe\\Fe\end{matrix}\right\}O^4$, ist das natür-

liche Magneteisenerz, welches in regulären Formen krystall sirt, schwarz von Farbe ist, ein V. G. = 5,1 hat, und ste beim Verbrennen des Eisens und bei seiner Oxydation in d Glühhitze durch Wasserdämpfe entsteht. Es läfst sich au durch Glühen von Eisenchlorür mit kohlensaurem Natron u Ausziehen des entstandenen Chlornatriums mit Wasser e halten.

Fällt man die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure dur Ammoniak, so entsteht ein schwarzer, auch unter Wass magnetischer Niederschlag, wie es scheint $= 3 Fe^3O^4 + 2$ ...

Der Hammerschlag ist $= Fe^8O^9 = \left.\begin{matrix} Fe^6 \\ Fe \end{matrix}\right\} O^9$.

Eisenoxyd, FeO^3, die wichtigste Oxydationsstufe d Eisens, kommt als Eisenglanz in Formen des sechsgliedrig Systems krystallisirt vor, welche denen des Chromoxyds u der Thonerde (Korund) gleich sind. Es bildet sich dur Glühen von Oxydoxydul oder von oxalsaurem Eisenoxydul der Luft, oder von Eisenvitriol mit Kochsalz und Auszieh mit Wasser. Im Grofsen stellt man ein unreines Eisenox durch Eindampfen der Mutterlaugen von Eisenvitriol u Glühen des aus basisch schwefelsaurem Eisenoxyd bestehe den Rückstandes unter dem Namen Englischroth oder Cap mortuum, Colcothar dar. Das krystallisirte ist schwarz, gie aber ein braunrothes Pulver, das amorphe ist braun od roth; das V. G. des ersteren ist = 5,25. Es löst sich Säuren schwer und mit gelbrother Farbe auf.

Alkalien schlagen aus solchen Auflösungen, gleichwie a denen der Eisenoxydsalze überhaupt, Eisenhydroxy H^6FeO^6, d. h. die Basis der diatomen oder Eisenoxydsal als braunen gelatinösen Körper nieder.

In der Natur kommen zwei ähnliche Verbindungen vo

$$\underset{\text{Brauneisenstein}}{H^6Fe^2O^9} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Göthit}}{H^2FeO^4}$$

das erstere $= \left.\begin{matrix} H^6FeO^6 \\ FeO^3 \end{matrix}\right\}$, letzteres $= \left.\begin{matrix} H^6FeO^6 \\ 2\,FeO^3 \end{matrix}\right\}$.

Beide, besonders das erstere, sind wichtige Eisenerze. G glüht, hinterlassen alle reines Eisenoxyd.

Eisensäure. Vertheilt man Eisenhydroxyd in Kalilau und leitet Chlor hindurch, oder glüht man Eisenfeile r

Salpeter und laugt mit Wasser aus, so erhält man eine rothe Auflösung von eisensaurem Kali, dessen Säure sich nicht isoliren läfst, weil sie beim Freiwerden in Hydroxyd und Sauerstoff zerfällt. Aus der Menge beider hat sich ergeben, dafs sie einem Anhydrid FeO^3 entsprechen würde.

Schwefeleisen.

Beide Elemente vereinigen sich leicht, wenn man z. B. auf glühendes Eisen Schwefel wirft. Die hierbei freiwerdende Wärme bringt die Verbindung zum Schmelzen. Auch durch starkes Glühen von Eisenoxyd mit überschüfsigem Schwefel entsteht Schwefeleisen. Dies ist das Eisensulfuret, FeS, eine krystallinische broncefarbige Masse, deren V. G. = 4,8 ist; es unterscheidet sich von den übrigen Schwefelungsstufen dadurch, dafs es in Chlorwasserstoffsäure vollständig auflöslich ist, wobei sich Eisenchlorür bildet und reines Schwefelwasserstoffgas frei wird. Des Eisensulfuret findet sich nur in isomorpher Mischung mit anderen Sulfureten, kommt aber in manchem Meteoreisen auch für sich vor. Es ist in der Glühhitze und in Wasserstoff beständig.

Magnetkies heifst ein braunes, sechsgliedrig krystallisirtes Schwefeleisen, V. G. = 4,6, welches = Fe^8S^9 ist, in Wasserstoff $\frac{1}{9}$ seines Schwefels verliert, auch beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure denselben hinterläfst. Er ist als $\left.\begin{matrix}Fe^6\\ Fe\end{matrix}\right\} S^9$ zu betrachten. Dieselbe Verbindung entsteht bei mäfsigem Glühen von Bisulfuret (Schwefelkies).

Eisensesquisulfuret, FeS^3, entsteht bei gelindem Erhitzen von feinzertheiltem Eisen oder von Sulfuret mit Schwefel. Es ist ein gelbgraues Pulver. Erhitzt man Eisenoxyd in Schwefelwasserstoff, ohne zu glühen, so entsteht ein Oxysulfuret, $Fe^4 \left\{\begin{matrix}S^9\\ O^3\end{matrix}\right. = \left\{\begin{matrix}3FeS^3\\ FeO^3\end{matrix}\right\}$

Eisenbisulfuret, FeS^2. Es giebt zwei sehr häufige Mineralien, welche diese Verbindung sind: der gelbe regulär krystallisirte Schwefelkies, V. G. = 5,1 und der gelbgraue zweigliedrige Markasit (Speerkies), V. G. = 4,9. Das Bisulfuret ist also dimorph. In Wasserstoff verwandeln sich

beide in Sulfuret, durch Glühen in Fe^8S^9. Beide sind in Chlorwasserstoffsäure kaum auflöslich. Sie kommen feinzertheilt in vielen Gesteinen, in Thonen, Stein- und Braunkohlen vor, oxydiren sich oft sehr leicht an der Luft, und dienen daher zur Darstellung von Eisenvitriol.

Stickstoffeisen.

Erhitzt man feinzertheiltes Eisen oder Eisenchlorür in Ammoniak, so entsteht silberweißes sprödes Stickstoffeisen, Fe^2N, welches in höherer Temperatur, selbst im Ammoniak, in seine Bestandtheile zerfällt. In Schwefelsäure aufgelöst, bildet es schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Ammoniak.

Phosphoreisen.

Beide Elemente verbinden sich direkt, allein es giebt mehrere Phosphorete, die fast sämmtlich grau, hart, spröde, schmelzbar und in Säuren schwer löslich sind. Phosphoreisen ist in fast jedem Roheisen enthalten.

Kohlenstoffeisen.

Feste Verbindungen kennt man nicht; die Menge des Kohlenstoffs im Roheisen u. s. w. ist ebenso veränderlich wie die des Siliciums etc., so daſs Roheisen und Stahl als isomorphe Mischungen von Eisen mit jenen beiden anzusehen sind.

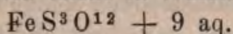
Eisensalze.

Die monatomen Eisensalze (Oxydulsalze) gehören der dihydrischen Basis H^2FeO^2 an, die diatomen (Oxydsalze) der hexahydrischen Basis H^6FeO^6. Die Bildung und Constitution dieser letzteren ist die der Thonerdesalze (s. diese).

Schwefelsaures Eisenoxydul, $FeSO^4$, wird durch Auflösen von Eisen in verdünnter Schwefelsäure, im Groſsen durch Auslaugen verwitterten Schwefelkieses (S. 184) dargestellt, krystallisirt mit 7 aq in blaugrünen zwei- und ein-

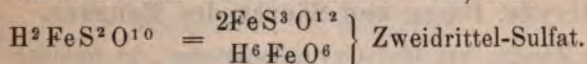
gliedrigen Formen und heifst Eisenvitriol (grüner Vitriol). Ist in Wasser leicht löslich, verliert in der Wärme das Krystallwasser und wird weifs. In fester Form gleichwie in Lösung geht er an der Luft in gelbes basisches Eisenoxydsulfat über. Er giebt, wie alle Eisensalze, mit Gerbsäure und Gallussäure einen blauschwarzen Niederschlag, das Pigment der Tinte. Aufserdem dient er in der Färberei. Der käufliche enthält oft die Sulfate von Kupfer oder Zink in isomorpher Beimischung, weil der Schwefelkies mit Kupferkies und Zinkblende gemengt war.

Schwefelsaures Eisenoxyd. Das normale Sulfat findet sich als Coquimbit in sechsgliedrigen Krystallen von weifser Farbe, löst sich leicht in Wasser auf und ist

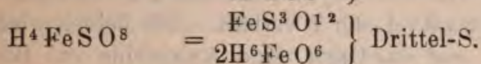


$$FeS^3O^{12} + 9 \text{ aq}.$$

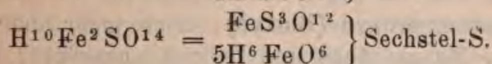
Die farblose oder gelbliche Auflösung reagirt stark sauer, wird beim Erhitzen dunkelroth und setzt beim Kochen einen hellbraunen Niederschlag von basischem (Neuntel-) Sulfat ab. Man kennt mehrere dieser basischen Salze, z. B.



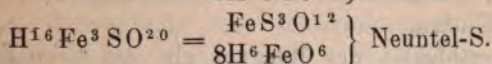
$$H^2FeS^2O^{10} = \left.\begin{matrix} 2FeS^3O^{12} \\ H^6FeO^6 \end{matrix}\right\} \text{Zweidrittel-Sulfat.}$$



$$H^4FeSO^8 = \left.\begin{matrix} FeS^3O^{12} \\ 2H^6FeO^6 \end{matrix}\right\} \text{Drittel-S.}$$



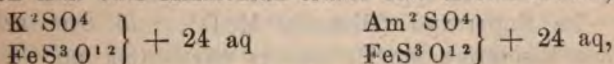
$$H^{10}Fe^2SO^{14} = \left.\begin{matrix} FeS^3O^{12} \\ 5H^6FeO^6 \end{matrix}\right\} \text{Sechstel-S.}$$



$$H^{16}Fe^3SO^{20} = \left.\begin{matrix} FeS^3O^{12} \\ 8H^6FeO^6 \end{matrix}\right\} \text{Neuntel-S.}$$

Die meisten sind braun oder gelb, in Wasser unlöslich. Das Zweidrittelsulfat entsteht durch die Oxydation von $FeSO^4$.

Durch Vermischen des normalen Sulfats mit den Sulfaten von Kali oder Ammoniak erhält man Eisenalaun,



$$\left.\begin{matrix} K^2SO^4 \\ FeS^3O^{12} \end{matrix}\right\} + 24 \text{ aq} \qquad \left.\begin{matrix} Am^2SO^4 \\ FeS^3O^{12} \end{matrix}\right\} + 24 \text{ aq},$$

welcher in farblosen gelblichen oder violeten regulären Oktaedern krystallisirt, und mit Chromalaun (S. 137) und Thonerdealaun isomorph ist.

Kohlensaures Eisenoxydul, $FeCO^3$, ist der Spatheisenstein, welchem jedoch stets die Manganverbindung $MnCO^3$ isomorph beigemischt ist. Er krystallisirt in gelblichen Rhomboedern, isomorph mit dem Kalkspath $CaCO^3$,

und läfst sich auch künstlich darstellen. Der weifse amorphe Niederschlag aber, welchen kohlensaures Alkali in Eisenoxydulsalzen hervorbringt, verwandelt sich an der Luft schnell in braunes Hydroxyd.

Mangan.

At. = Mn = 55.

Kommt fast nur in oxydirter Form vor als Braunit, Manganit, Hausmannit und Pyrolusit.

Das Metall erhält man durch heftiges Glühen des Oxydoxyduls mit einer unzureichenden Menge reiner Kohle in einem Kalktiegel. Röthlichgrau, sehr hart und spröde, V. G. = 8,0, höchst strengflüssig. Es oxydirt sich an der Luft und zersetzt das Wasser, wobei es in schwarzes Oxyd übergeht.

Oxyde, Basen und Säuren des Mangans.

Das Mangan hat fünf Oxydationsstufen, in welchen sich der Sauerstoff = 2 : 3 : 4 : 6 : 7 verhält. Die beiden niedrigsten, das Oxydul und das Oxyd, sind Anhydride von Basen; das dritte, Mangansuperoxyd (Bioxyd), noch mehr aber die beiden höchsten, Mangansäure und Uebermangansäure, sind Anhydride von Säuren.

Von der Werthigkeit des Mangans gilt das beim Eisen Gesagte. Eigentlich vierwerthig, erscheint es im Chlorür und den monatomen Verbindungen (Manganoxydul-Verbindungen) zweiwerthig; in den diatomen (Manganoxyd-Verbindungen), in welchen die Atomgruppe Mn^2 = Mn enthalten ist, sechswerthig. Im Superoxyd (Bioxyd), MnO^2, und dem entsprechenden Bisulfuret, MnS^2, tritt es vierwerthig auf.

Manganoxydul, MnO, stellt man durch Glühen eines der höheren Oxyde in Wasserstoff dar. Grünes Pulver, vom V. G. = 5,1, welches sich an der Luft erhält, wenn es in möglichst hoher Temperatur dargestellt war; im anderen Fall ist es blasser, und verwandelt sich an der Luft (öfters plötzlich unter Verglimmen) in braunes Oxyd.

Das Hydroxydul, die Basis der monatomen oder Man-

ıoxydulsalze, H^2MnO^2, findet sich als seltenes Mineral yrochroit) in krystallinisch blättrigen Massen. Durch Fällg von Manganoxydulsalzen mittelst Alkalien erhält man es ıorph als weifsen Niederschlag, der jedoch an der Luft sehr hnell braun wird, indem er sich in das Hydroxyd H^2MnO^4 rwandelt.

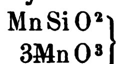
Manganoxyd, $Mn^2O^3 = MnO^3$, erhält man durch ›rsichtiges Erhitzen des natürlichen oder künstlichen Hyroxyds.



$$H^2MnO^4 = MnO^3 \;,\; H^2O.$$

Schwarzes Pulver, V. G. = 4,32; giebt mit Chlorwasser:offsäure eine braune Auflösung von Manganchlorid, $MnCl^6$, 'elche jedoch stets Chlor entwickelt, und in der Wärme zuətzt zu Chlorür, $MnCl^2$, wird.

Unter den Manganerzen ist der Braunit, das härteste, n Quadratoktaedern krystallisirt,



$$\left.\begin{matrix} MnSiO^2 \\ 3MnO^3 \end{matrix}\right\}$$

Manganbisilikat und Manganoxyd.

Ein anderes, zweigliedrig krystallisirtes Manganerz, der Ianganit (V. G. = 4,33), ist das Hydroxyd



$$H^2MnO^4.$$

Erst jenseits 200° zersetzt es sich in das Anhydrid und Mol. Wasser. Künstlich erhält man dieselbe Verbindung ıurch Behandlung von schwefelsaurem Manganoxyd mit Vasser.

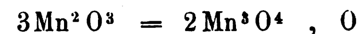


$$MnS^3O^{12} : 4H^2O = H^2MnO^4 \;,\; 3H^2SO^4$$

Schwefelsaures Manganoxyd — Schwefelsäure.

Das Salz zersetzt sich also unter Abscheidung der Basis.*)

Manganoxydoxydul, $Mn^3O^4 = MnMnO^4$, ist das inzige Oxyd des Mangans, welches in der Glühhitze unver›nderlich ist. Es entsteht ebensowohl durch Glühen der höheen Oxyde,



$$3Mn^2O^3 = 2Mn^3O^4 \;,\; O$$

Manganoxyd

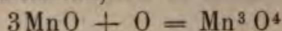
---

*) Die Basis ist eigentlich das Hydroxyd $\left.\begin{matrix} H^6 \\ Mn \end{matrix}\right\} O^6$; allein man ken ›is jetzt nur dasjenige, welches aus ihm durch Austreten von 2 Mol. W ›er hervorgeht.



$$3MnO^2 = Mn^3O^4 , O^2$$ (s. Sauerstoff)
Manganbioxyd

welche Sauerstoff verlieren, als auch durch Glühen des Oxyduls (auch des kohlensauren, salpetersauren, oxalsauren Manganoxyduls) bei Luftzutritt,

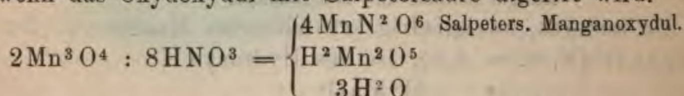


$$3MnO + O = Mn^3O^4$$
Manganoxydul

Braunes oder braunrothes Pulver, V. G. = 4,72. Auch diese Verbindung findet sich in der Natur, viergliedrig krystallisirt, vom V. G. = 4,85, als Hausmannit, schwarz, jedoch ein braunes Pulver gebend.

Manganbioxyd (Mangansuperoxyd), MnO^2, bildet das wichtigste Manganerz, den Pyrolusit, in grauen oder schwarzen zweigliedrigen Krystallen oder strahligen Massen, welche ein schwarzes Pulver geben, und deren V. G. = 5,0 ist.

Versetzt man eine Manganoxydulauflösung mit Chlor oder unterchlorigsauren Salzen, so entsteht ein schwarzer Niederschlag $H^2Mn^2O^5$, und dieselbe Verbindung scheidet sich ab, wenn das Oxydoxydul mit Salpetersäure digerirt wird.



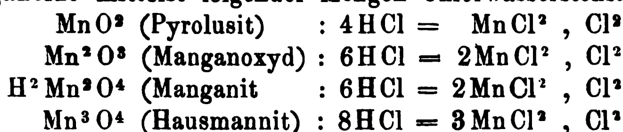
$$2Mn^3O^4 : 8HNO^3 = \begin{cases} 4MnN^2O^6 & \text{Salpeters. Manganoxydul.} \\ H^2Mn^2O^5 \\ 3H^2O \end{cases}$$

Ein anderes ähnliches Hydroxyd, H^2MnO^3, entsteht bei der Zersetzung von Mangan- und Uebermangansäure. In diesen Verbindungen ist das Mangan vierwerthig.

Das Manganbioxyd giebt beim Erhitzen mit Schwefelsäure Sauerstoff und schwefelsaures Manganoxydul.

Die bergmännisch gewonnenen Manganerze kommen als Braunstein in den Handel, der zur Chlorbereitung (für den Chlorkalk), bei der Darstellung und zum Färben des Glases u. s. w. gebraucht wird. Der Werth des Braunsteins ist derjenigen Menge Sauerstoff proportional, die er mehr enthält als das Manganoxydul, oder, was dasselbe sagen will, der Chlormenge, die er mit Chlorwasserstoffsäure liefert. Der beste Braunstein ist also Pyrolusit, weil dieser als Manganbioxyd das Maximum von Sauerstoff oder Chlor giebt.

Nun erhält man 1 Mol. Chlor aus 1 Mol. der einzelnen ıganerze mittelst folgender Mengen Chlorwasserstoffsäure:



MnO^2 (Pyrolusit) : $4HCl = MnCl^2 , Cl^2$

Mn^2O^3 (Manganoxyd) : $6HCl = 2MnCl^2 , Cl^2$

$H^2Mn^2O^4$ (Manganit : $6HCl = 2MnCl^2 , Cl^2$

Mn^3O^4 (Hausmannit) : $8HCl = 3MnCl^2 , Cl^2$

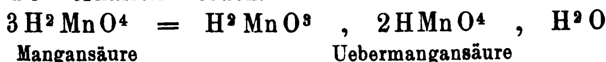
h. zur Gewinnung von 2Cl = 71 Gth. sind erforderlich

87 Gth.	MnO^2	und 146 Gth.	HCl	
158 „	Mn^2O^3	„ 219	„	„
176 „	$H^2Mn^2O^4$	„ 219	„	„
229 „	Mn^3O^4	„ 292	„	„

ıraus sich das Werthverhältnifs der einzelnen in jeder anren Form leicht berechnen läfst.

Die Prüfung des käuflichen Braunsteins geschieht massalytisch, indem eine gewogene Menge mit Chlorwasserstoffure erhitzt, und das Chlor in Jodkaliumauflösung geleitet rd. Das freigewordene Jodaequivalent bestimmt man durch ne Auflösung von unterschwefligsaurem Natron.

Mangansäuren. Glüht man Manganbioxyd mit Salper oder mit Kaliumhydroxyd bei Luftzutritt, so erhält man ıe grünschwarze Masse, welche in Wasser eine tiefgrüne ıflösung von mangansaurem Kali, K^2MnO^4, und beim bdampfen dieses Salz in dunkelgrünen Krystallen liefert, elche mit denen des schwefelsauren Kalis K^2SO^4 isomorph nd. Mittelst salpetersauren Baryts erhält man grünen manınsauren Baryt, $BaMnO^4$; aber weder die Mangansäure $^2MnO^4$, noch ihr Anhydrid, MnO^3, lassen sich darstellen, eil die genannten und ebenso alle übrigen mangansauren alze bei Behandlung mit stärkeren Säuren sich so zersetzen, afs Uebermangansäure und das vorher erwähnte Hydroxyd $[^2MnO^3$ erhalten werden.

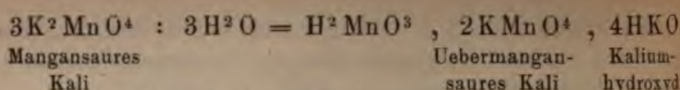


$$3H^2MnO^4 = H^2MnO^3 , 2HMnO^4 , H^2O$$

Mangansäure — Uebermangansäure

In Folge dieser Zersetzung wird die grüne Flüssigkeit ntensiv roth, und das Hydroxyd setzt sich in braunen 'locken ab.

Dieselbe Zersetzung aber erfährt die grüne Auflösung des ıangansauren Kalis schon beim Verdünnen mit Wasser; sie rird roth.



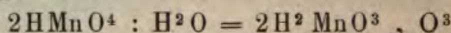
$$3K^2MnO^4 : 3H^2O = H^2MnO^3 , 2KMnO^4 , 4HKO$$

Mangansaures Kali — Uebermangansaures Kali — Kaliumhydroxyd

Wegen dieses Farbenwechsels nannte man das grünschwarze mangansaure Kali früher mineralisches Chamäleon.

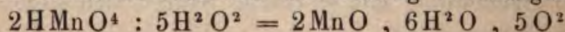
Uebermangansaures Kali, $KMnO^4$, stellt man direkt durch schwaches Glühen von Manganbioxyd mit Kaliumhydroxyd und chlorsaurem Kali dar. Die rothe Masse giebt eine höchst intensive violetrothe Auflösung, aus welcher das Salz beim Abdampfen in fast schwarzen Krystallen von violettem Schimmer anschieſst. Ihre Form ist die des überchlorsauren und überjodsauren Kalis, $KClO^4$ und KJO^4; sie bedürfen 16 Th. Wasser zur Lösung, während fast alle übrigen Salze der Säure löslicher sind. Mit brennbaren Körpern detoniren sie beim Erhitzen oder Reiben.

Aus übermangansaurem Baryt, $BaMn^2O^8$, stellt man durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die rothe Auflösung der freien Uebermangansäure, $HMnO^4$, dar, die indeſs beim Erwärmen in das Hydroxyd H^2MnO^3 und Sauerstoff zerfällt.



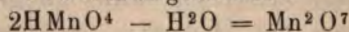
$$2HMnO^4 : H^2O = 2H^2MnO^3 , O^3$$

Die Uebermangansäure ist eine monohydrische Säure. Sie selbst und ihre Salze oxydiren sehr viele unorganische und organische Verbindungen, z. B. die niederen Metalloxyde und die entsprechenden Salze, z. B. Eisenoxydulsalze, Stickstoffdioxyd, salpetrige Säure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff. Mit Chlorwasserstoffsäure geben sie Chlor. Mit Wasserstoffsuperoxyd reduciren sie sich gegenseitig unter Entwicklung von inactivem Sauerstoff und Bildung von Manganoxydul.



$$2HMnO^4 : 5H^2O^2 = 2MnO , 6H^2O , 5O^2$$

Trägt man in Schwefelsäure, welche durch eine Kältemischung abgekühlt ist, übermangansaures Kali, so sondert sich zu unterst eine schwere dunkelrothe Flüssigkeit ab, das Anhydrid der Uebermangansäure.



$$2HMnO^4 - H^2O = Mn^2O^7$$

Anhydrid

welches sich schon über 0°, bei 65° aber mit Explosion zersetzt, und dies auch mit brennbaren Körpern thut.

Das übermangansaure Kali dient in der analytischen Chemie sowie für medecinische Zwecke.

Schwefelmangan.

Ein seltenes Mineral, Manganblende, ist Mangansulfuret, nS, welches auch durch Glühen von Manganbioxyd mit erschüssigem Schwefel als grünes Pulver erhalten wird . 62).

Schlägt man eine Manganoxydullösung mit einem Schwelalkali nieder, so entsteht ein röthlicher Niederschlag von norphem Sulfuret. — Auch das Bisulfuret, MnS^2, findet ch als Hauerit in schwarzen regulären Oktaedern.

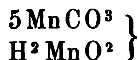
Mangansalze.

Die monatomen oder Manganoxydulsalze haben eine blassthe Farbe, auch ihre concentrirten Lösungen zeigen dielbe.

Manganchlorür, $MnCl^2$, durch Auflösen von kohlenurem Manganoxydul in Chlorwasserstoffsäure, oder durch rhitzen von Manganbioxyd mit letzterer dargestellt, krystalsirt mit 4 aq, und zerfliefst an feuchter Luft.

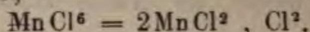
Schwefelsaures Manganoxydul, $MnSO^4$, erhält ian durch Erhitzen des Bioxyds mit Schwefelsäure, oder urch Glühen desselben mit Eisenvitriol und Ausziehen mit Vasser, wobei Eisenoxyd zurückbleibt. Es krystallisirt mit aq in der Form des Eisenvitriols, mit 5 aq in der des Kupferitriols, und verträgt mäfsige Glühhitze ohne Zersetzung.

Kohlensaures Manganoxydul. Das normale Salz, $MnCO^3$, findet sich als Manganspath, selten jedoch rein, neist in isomorpher Mischung mit den Carbonaten von Kalk, Magnesia und Eisen. Der weifse Niederschlag, welchen kohnsaure Alkalien in Manganoxydulsalzen geben, ist ein basisches Salz, und meistens $= H^2 Mn^6 C^5 O^{17}$, d. h.


$$\left.\begin{matrix} 5MnCO^3 \\ H^2MnO^2 \end{matrix}\right\}$$

Von den diatomen Mangansalzen (sogenannten Manganoxydsalzen) sind sehr wenige bekannt, weil sie entweder schon vom Wasser zersetzt werden, oder in der Wärme sich zu monatomen (Oxydul-) Salzen reduciren.

Manganchlorid, $MnCl^6$, ist in der braunen Auflösung von Manganoxyd MnO^3 oder dem entsprechenden Hydroxyd H^3MnO^4 in kalter Chlorwasserstoffsäure enthalten. Seine Auflösung zerfällt beim Verdünnen unter Abscheidung des letztgenannten, beim Stehen oder Erwärmen aber in freies Chlor und Chlorür,



$$MnCl^6 = 2MnCl^2 \text{ , } Cl^2.$$

Erhitzt man das dem Bioxyd entsprechende Hydroxyd $H^2Mn^2O^5$ (S. 190) mit Schwefelsäure bis 140°, so verwandelt es sich unter Entwicklung von Sauerstoff in festes dunkelgrünes schwefelsaures Manganoxyd, MnS^3O^{12}, welches mit Wasser freie Schwefelsäure und Manganhydroxyd H^3MnO^4 bildet (S. 189).

Phosphorsaures Manganoxyd, durch Schmelzen von Manganoxyd mit Phosphorsäure, giebt in Wasser eine haltbare rothe Auflösung.

Kobalt.

At. = Co = 59 (60?).

Findet sich in Verbindung mit Arsen im Speiskobalt, mit Schwefel und Arsen im Glanzkobalt und in einigen anderen Erzen. Alle Kobalterze enthalten Nickel, gleichwie alle Nickelerze Kobalt enthalten.

Glüht man oxalsaures Kobalt in Kalktiegel mittelst des Sauerstoffgebläses, so erhält man graues geschmolzenes, hartes aber dehnbares metallisches Kobalt, dessen Festigkeit gröſser als die der übrigen Metalle zu sein scheint. Es läſst sich gut poliren, hat ein V. G. = 8,5 (das aus Kobaltoxyden durch Wasserstoff reducirte graue pulverige Metall wiegt bis 9,5) und nimmt Magnetismus an. Es schmilzt erst in sehr starker Hitze. In Säuren löst es sich mit rother Farbe auf, was ein Hauptkennzeichen für seine Salze ist.

Chlorkobalt, $CoCl^2$, entsteht durch Verbrennen des Metalls in Chlor, oder durch Glühen in Chlorwasserstoffgas. Blaues krystallisirbares Salz, welches sich in Wasser mit rother Farbe auflöst, weil sich $CoCl^2 + 6$ aq bildet, welches

in rothen Krystallen anschiefst. Seine rothe Auflösung wird durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wieder blau, weil sich das wasserfreie Salz dadurch wieder bildet.

Schwefelsaures Kobalt, $CoSO^4$, krystallisirt mit 7 aq in braunrothen zwei- und eingliedrigen Krystallen von der Form des Eisenvitriols.

Erhitzt man die Auflösung eines Kobaltsalzes mit überschüssigem Kaliumhydroxyd, so entsteht ein blafsrother Niederschlag von Kobalthydroxyd, H^2CoO^2, der Basis der Kobaltsalze.

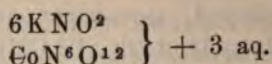
Durch Erhitzen bei Luftabschlufs zerfällt diese Basis in Wasser und Kobaltoxyd, CoO, ein graues Pulver, welches durch Wasserstoff oder Kohle in der Hitze zu Metall reducirt wird.

Wird Kobalt oder Kobaltoxyd (oder das Hydroxyd, kohlensaures oder oxalsaures Kobalt) bei Luftzutritt geglüht, so entsteht schwarzes $Co^3O^4 = \left.\begin{matrix}Co\\ \text{Ɵo}\end{matrix}\right\} O^4$, Kobaltoxydoxydul genannt; durch Erhitzen des Chlorids mit Salmiak erhält man es in grauen sehr harten, in Säuren kaum auflöslichen Oktaedern. Diese Verbindung, deren V. G. = 6,0 ist, ist dem Magneteisen und dem Manganoxydoxydul analog, und löst sich, gleich dem letzteren, in Chlorwasserstoffsäure unter Chlorentwicklung zu $CoCl^2$ auf.

Beim Vermischen einer Kobaltauflösung mit unterchlorigsaurem Salz (oder durch Einleiten von Chlor) und Kaliumhydroxyd bildet sich ein schwarzer Niederschlag von Dikobalthydroxyd, H^6ƟoO^6, aus welchem bei 100° 1 Mol. Wasser austritt. Jener ist die Basis der diatomen Kobalt- (oder Sesquioxyd-) Salze, in welchem Co^2 = Ɵo ebenso sechswerthig ist, wie Ƒe oder Ɱn.

Bei stärkerem Erhitzen können noch 2 Mol. Wasser austreten, so dafs das entsprechende Anhydrid, Kobaltsesquioxyd, ƟoO^3, zurückbleiben würde. Allein hierbei wird dies selbst unter Sauerstoffentwicklung zu Co^3O^4 reducirt. Man stellt das Sesquioxyd durch gelindes Glühen von salpetersaurem Kobalt dar. Es löst sich gleich wie das entsprechende Hydroxyd in Chlorwasserstoffsäure unter Chlorentwicklung, in Schwefel- und Salpetersäure unter Sauerstoffentwicklung zu

monatomen Kobaltsalzen auf. Dennoch giebt es einige diatome Kobaltsalze, z. B. das essigsaure, dessen Lösung braun ist, besonders aber ein Doppelsalz, salpetrigsaures Kobaltsesquioxyd-Kali, (Kalium-Dikobaltnitrit), welches als gelber Niederschlag sich bildet, wenn eine Kobaltauflösung mit salpetrigsaurem Kali und etwas Schwefelsäure vermischt wird. Dieses Salz ist



$$\left.\begin{matrix} 6KNO^2 \\ CoN^6O^{12} \end{matrix}\right\} + 3\ aq.$$

Da es sehr schwerlöslich ist, und Nickel kein ähnliches bildet, so giebt es das beste Mittel der Scheidung beider Metalle ab.

Kobaltsäure. Bei längerem Schmelzen eines der erwähnten Kobaltoxyde mit Aetzkali oder Salpeter bildet sich eine schwarze krystallisirte Kaliverbindung, die man für ein kobaltsaures Kali hält, deren Zusammensetzung jedoch noch zweifelhaft ist.

Schwefelkobalt. Kobalt und Schwefel schmelzen in der Hitze zu graugelbem Sulfuret, CoS, zusammen; aus Kobaltauflösungen fällen Schwefelalkalien die Verbindung amorph mit schwarzer Farbe. Durch Glühen von Kobaltoxyd mit Schwefel und kohlensaurem Kali entsteht graues Sesquisulfuret, Co^2S^3; ist die Temperatur nicht so hoch, so bildet sich ein schwarzes pulveriges Bisulfuret, CoS^2.

Kobalterze und ihre Verarbeitung. Die Legirungen von Kobalt und Arsen sind sehr zahlreich, von Co^2As bis $CoAs^3$; hierher gehören die Mineralien, welche Speiskobalt genannt werden, regulär krystallisirt sind, und isomorphe Mischungen von Arsenkobalt, Arsennickel und Arseneisen in sehr wechselnden Verhältnissen bilden, den Formeln R^2As^3, RAs^2, RAs^3 entsprechend. Dagegen hat der Kobaltglanz (Glanzkobalt), ein röthlichweifses Mineral von der Form des Schwefelkieses, stets die Zusammensetznng CoAsS, wiewohl auch er nie frei von Eisen und Nickel ist. Aus den reinsten Erzen bereitet man durch Rösten ein schwarzes Kobaltoxyd (im Wesentlichen Co^3O^4), welches zur Darstellung blauer Farben auf Porzellan, Steingut und anderen Thonwaaren, für blaue Gläser und Emaillen dient. Schon sehr geringe Mengen Kobaltoxyd färben Glasflüsse intensiv blau, so dafs sie mit-

lst des Löthrohrs immer leicht zu finden sind. Früher iehr als jetzt, wo es durch das Ultramarin verdrängt ist, ar ein blaues Kobaltglas, die Smalte, viel im Gebrauch, amentlich zum Bläuen von Zeugen, Papier u. s. w., weniger ls Anstrichfarbe, da es bei künstlicher Beleuchtung schmutzig iolet erscheint. Es wird auf besonderen Hütten (Blaufarben-erken) aus gerösteten Kobalterzen mit Quarzpulver und Potsche geschmolzen; das blaue Glas wird fein gemahlen und eschlämmt. Auch mit Thonerde giebt Kobaltoxyd ein schöes Blau.

Das metallische Kobalt stellte Brandt 1733 dar, die malte ist jedoch weit länger bekannt.

Nickel.

At. = Ni = 58 (59?).

Kommt in denselben Verbindungen wie Kobalt, und in ler Regel kobalthaltig vor, und ist ein nie fehlender Bestandheil des Meteoreisens.

Von der Darstellung und den Eigenschaften des Metalls gilt das beim Kobalt Gesagte. Das V. G. des geschmolzenen ist = 8,8, das des pulverigen, durch Wasserstoff aus dem Oxyd reducirten = 9,2. In Säuren löst es sich mit grüner Farbe auf, ein Kennzeichen für seine Salze.

Chlornickel, $NiCl^2$, ein direkt darstellbares gelbes, flüchtiges Chlorid, in Wasser eine grüne Lösung bildend. Diese erhält man einfach aus Nickel oder Nickeloxyd und Chlorwasserstoffsäure; sie giebt beim Verdampfen grüne zwei- und eingliedrige Krystalle, $NiCl^2 + 6$ aq, von der Form des Kobaltsalzes.

Schwefelsaures Nickel, $NiSO^4$, krystallisirt bei 15—20° mit 7 aq in grünen zweigliedrigen Krystallen, isomorph mit dem Bittersalz ($MgSO^4 + 7$ aq), bei 36—40° mit 6 aq in viergliedrigen, und bei 60—70° mit demselben Wassergehalt in zwei und eingliedrigen Formen.*)

*) Auch die entsprechenden Salze von Kobalt und Zink existiren in derselben Form.

monatomen Kobaltsalzen auf. De
Kobaltsalze, z. B. das essigsau
besonders aber ein Doppelsalz
sesquioxyd-Kali, (Kalium-
ber Niederschlag sich bildet,
salpetrigsaurem Kali und etw
Dieses Salz ist


$6KNO^2$


CoN^6O^1

Da es sehr schwerlös
bildet, so giebt es das
Metalle ab.

Kobaltsäure. Bei
wähnten Kobaltoxyde m
eine schwarze krystallis
kobaltsaures Kali hält
zweifelhaft ist.

Schwefelkobal
der Hitze zu graugel
baltauflösungen fälle
mit schwarzer Fa
Schwefel und koh
furet, Co^2S^3; is
sich ein schwarze

Kobalterze
gen von Kobalt
bis $CoAs^3$; hie
kobalt genannt
Mischungen vo
sehr wechseln
RAs^2, RAs^3
(Glanzkobalt),
Schwefelkies
auch er nie
Erzen bere
(im Wes
Farben auf
blaue Gläs
Kobaltox

...zen einen grünen Kör-
... der Salze, H^2NiO^4,
... das Anhydrid, Nickel-
... Glühen von kohlensaurem
... letzteres erhalten. Grün-
...erhüttenprozessen in reguli-
...ten V. G. = 5,74 ist, und die
...n Wasserstoff und von Kohlen-

...ensaures Nickel in Luft oder
...ildet sich schwarzes Nickel-
...O^3, welches in starker Hitze
...lorwasserstoffsäure Chlor und

...it Chlor oder unterchlorigsaure
...oxyd, $H^6Ni^2O^6$ oder H^6NiO^6
...squioxyd entspricht, aber beim
...d und Nickeloxyd zerfällt. Ob-
...bindungen gleich wie das Kobalt
...nswerthiges Doppelatom eingeht,
... kein diatomes Nickelsalz.

...ickelsulfuret, NiS, kommt in
... Krystallen als Haarkies vor und
...uhhitze aus seinen Bestandtheilen
...en schlagen aus Nickelauflösungen
...nickel nieder. Glüht man schwe-
...toff, so entsteht ein Halbsulfuret
...ickeloxyd mit kohlensaurem Kali
... ein Bisulfuret, NiS^2. Außer-
...ickelkies ein regulär krystallisirtes
...nd Co^3S^4 besteht.

...girungen. Aus Nickelerzen und
...aten stellt man im Großen ent-
...der eine Legirung mit Kupfer dar
...as jetzt vielgebrauchte Neusilber,
... und Zink besteht. Die Nickel-
...ch Rothnickelkies, NiAs, und
...m ferner Nickelglanz, NiAsS

und NiSbAs. Die Hüttenprodukte bestehen vorzugsweise aus der sogenannten Speise, einer Arsenlegirung von Nickel (Kobalt, Eisen, Kupfer, Blei, Wismuth), welche beim Verschmelzen von Blei-Kupfer-Silbererzen und bei der Smaltefabrikation sich bildet, und R^5As^2, R^2As, R^3As^2 etc. ist. Häufig wird sie durch Umschmelzen mit Zuschlägen concentrirt. Aus nickelhaltigen Kupfer- und Schwefelkiesen bringt man einen Rohstein aus, concentrirt denselben in ähnlicher Art und verbläst ihn in einem Gaarheerd zu Kupfernickel. In Schweden wird nickelhaltiger Magnetkies zu gleichem Zwecke verhüttet. Aus solchen Rohprodukten wird jetzt im Grofsen auf nassem Wege Nickel gewonnen, und kommt in Form von Würfeln in den Handel, enthält aber in der Regel etwas Kobalt, Eisen, Kupfer, selbst Arsen.

Das Neusilber enthält die drei Metalle in verschiedenen Verhältnissen, je nach dem Zweck seiner Anwendung (für Löffel z. B. mischt man Kupfer, Zink und Nickel in dem Verhältnifs von 6:3:1 oder 12:5:3). Die deutschen Reichsmünzen von zehn und von fünf Pfennigen bestehen aus 1 Th. Nickel und 3 Th. Kupfer.

Cronstedt wies 1751 das Nickel als besonderes Metall nach.

Uran.

At. = U = 240.

Ein seltenes Metall, als Oxydoxydul (Pechblende) vorkommend.

Durch Erhitzen von Uranchlorür mit Natrium unter einer Decke von Chlornatrium erhält man es in geschmolzenen Kugeln, grauweifs, hart, spröde, vom V. G. = 18,4.

Uranchlorür, UCl^4. Leitet man über ein Gemenge von Uranoxydul und Kohle in der Glühhitze Chlor, so sublimirt sich das Chlorür in grünschwarzen regulären Oktaedern, die zerfliefslich sind und sich in Wasser unter Erhitzung zu einer grünen Flüssigkeit auflösen. Dampft man dieselbe mit Schwefelsäure ein, so scheiden sich grüne zweigliedrige Krystalle von schwefelsaurem Uranoxydul, $US^2O^8 + 8$ aq, ab. Alkalien fällen aus diesen grünen Salzen die Basis, Uranhydroxydul, einen braunen Körper, der jedoch durch Oxydation an der Luft in gelbes Hydroxyd übergeht. Das ihm entsprechende Anhydrid, Uranoxydul, UO^2, entsteht durch Erhitzen von Uranoxydoxydul, O^3O^8, in Wasserstoff. Es ist schwarz, hat ein V. G. = 10,15, löst sich sehr schwer in Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure, wird aber von Salpetersäure unter Oxydation schnell

u einer gelben Flüssigkeit aufgelöst, welche salpetersaures Uranoxyd enthält.

Salpetersaures Uranoyd, UN^2O^8 + 6 aq, bildet schön gelbe ins Grünliche ziehende zweigliedrige Krystalle von saurer Reaktion, leicht löslich in Wasser. Schwefelsaures Uranoxyd, USO^6 + 3 aq, bildet kleine gelbe Krystalle, wogegen die Doppelsalze schwefelsaures Uranoxyd-Kali, $K^2US^2O^{10}$ + 4 aq und schwefelsaures Uranoxyd-Ammoniak, $Am^2US^2O^{10}$ + 4 aq, schwer löslich sind.

Erhitzt man die Auflösung von salpetersaurem Uranoxyd mit starkem Alkohol, so scheidet sich ein fester gelber Körper ab, Uranhydroxyd = H^6UO^6, die Basis der Uranoxydsalze, welcher bei 300° in das Anhydrid, Uranoxyd, UO^3, und Wasser zerfällt. Jenes ist ein ziegelrothes Pulver, welches beim Glühen Sauerstoff verliert und Uranoxydoxydul, U^3O^8, hinterläſst.

Kalilauge giebt in Uranoxydsalzen einen gelben Niederschlag, Uranoxydkali, $K^2U^2O^7$, Ammoniak einen ähnlichen, Uranoxydammoniak, $H^8N^2U^2O^7$, welcher beim Glühen Wasser, Ammoniak, Stickstoff entwickelt, und Uranoxydoxydul hinterläſst.

Uranoxydoxydul, U^3O^8, ein dunkelgrünes Pulver, V. G. = 7,3, kaum löslich in Chlorwasserstoffsäure, wenig in Schwefelsäure, leicht in Salpetersäure mit gelber Farbe als salpetersaures Uranoxyd. Wird durch Wasserstoff zu Oxydul reducirt, und findet sich, jedoch meist im unreinen Zustande, als Pechblende (Uranpecherz).

Aus Uranoxydul und Chlor entsteht gelbes zerflieſsliches UO^2Cl^2, welches mit Chlorkalium $K^2UO^2Cl^4$ + 4 aq bildet.

Die eigenthümliche Zusammensetzung der Uranoxydsalze hat die Annahme hervorgerufen, daſs sie nicht Uran als solches, sondern ein Radikal Uranyl, UO^2 enthalten, welches zweiwerthig ist. Dann ist

das Chlorid	das Nitrat	das Sulfat	die Basis
$(UO^2).Cl^2$	$\left.\begin{matrix}(UO^2)\\2NO^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}(UO^2)\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}H^2\\(UO^2)\end{matrix}\right\}O^2$

letztere ist dihydrisch, ihr Anhydrid, das Uranoxyd, ist $(UO^2)O$.

Dies Radikal reiht sich an die Radikale der Chromsäure, der Mangan-, Molybdän- und Wolframsäure an.

Uranoxydoxydul wird als schöne schwarze Farbe für Porzellan, als grüne für Glas, Uranoxydnatron (Urangelb) als gelbe Farbe für gleiche Zwecke benutzt.

Klaproth entdeckte das Uran 1789.

Aluminium.

At. = Al = 27,3.

Kommt als Thonerde, Aluminiumoxyd, in aufserordentther Menge in den verschiedensten Mineralien vor.

Man erhält es durch Erhitzen von Chloraluminium mit ıtrium unter einer Decke von Chlornatrium, oder aus Kryoh (S. 39) in ähnlicher Art. Fast silberweifs, stark glännd und klingend, sehr geschmeidig (daher zu sehr dünnen ättchen zu schlagen), V. G. = 2,7; oxydirt sich sehr langm an der Luft, schmilzt in der Glühhitze (ungefähr so icht wie Silber), verbrennt in feinen Blättchen in einer lamme mit Funkensprühen und intensivem Licht und löst ch schwer in verdünnter Schwefelsäure und in Salpetersäure, icht in Chlorwasserstoffsäure und auch in Kalilauge auf.

Vom Aluminium kennt man keine monatome Verbindunen; das Mol. enthält immer 2 At. Aluminium, Al^2 = Al, nd dieser Atomcomplex ist sechswerthig, gleich Fe und In. Man könnte ihn als ein Atom = 54,6 betrachten, wenn icht die specif. Wärme dagegen spräche.

Chloraluminium, $AlCl^6$. Man glüht ein Gemenge on Thonerde und Kohle in Chlor. Das Chlorid sublimirt ls weifse krystallinische Masse, die leicht schmelzbar und lüchtig ist. Sein V. G. in Dampfform ist = 133,8 (9,529 gegen Luft).

2 At.	Aluminium	= Al	=	54,6
6 „	Chlor	= Cl^6	=	213,0
	1 Mol.	$AlCl^6$	=	267,6

= 2 Vol Dampf. Es hat also die Zusammensetzung des ihm vielfach ähnlichen Eisenchlorids $FeCl^6$ (S. 183).

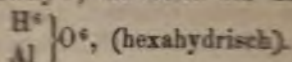
Mit Wasser zersetzt es sich unter Erhitzung; beim Abdampfen entweicht Chlorwasserstoffsäure, und Thonerde bleibt zurück.

Aehnliche Eigenschaften haben Brom- und Jodaluminium.

Fluoraluminium, $AlFl^6$, ist krystallisirbar und in starker Hitze flüchtig. Es kommt im Kryolith und Topas vor (S. 39).

Oxyd und Hydroxyde des Aluminiums.

Vermischt man die Auflösung von Aluminium in einer Säure oder die Auflösung eines Thonerdesalzes mit einem Alkali, so schlägt sich ein weifser gelatinöser Körper nieder, Aluminiumhydroxyd, die Basis der Salze,

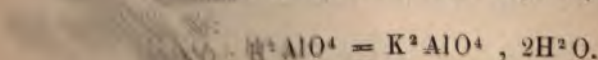


$\left.\begin{matrix} H^6 \\ Al \end{matrix}\right\} O^6$, (hexahydrisch).

Nach dem Trocknen bildet es ein weifses Pulver. Es kommt als Hydrargillit krystallisirt vor und kann in dieser Form erhalten werden, wenn man seine Auflösung in Kalilauge stehen oder an der Luft Kohlensäure anziehen läfst. Beim Erhitzen über 200° fängt es an sich zu zersetzen, aber erst durch Glühen zerfällt es vollständig in Wasser und das Anhydrid, Thonerde, AlO^3. Ein anderes Hydroxyd ist der Diaspor, $\left.\begin{matrix} H^2 \\ Al \end{matrix}\right\} O^4$, welcher erst bei 450° anfängt, sich in Wasser und Thonerde zu spalten, und dieselbe Form wie der Manganit (S. 184) und der Göthit (S. 189) hat, welche gleiche Zusammensetzung haben.

Das Anhydrid, die **Thonerde**, AlO^3, kommt als Korund in sechsgliedrigen Krystallen von der Form des Eisenglanzes FeO^3 und des Chromoxyds CrO^3 vor. Ein sehr hartes Mineral, dessen rothe und blaue Abänderungen die Edelsteine Rubin und Saphir sind, und dessen feinkörnige Abänderungen als Smirgel zum Schleifen und Poliren dienen. Das V. G. der krystallisirten Thonerde ist 4,0. Die künstlich dargestellte Thonerde ist ein weifses Pulver und schmilzt nur vor dem Knallgasgebläse; die krystallisirte Thonerde wird von Säuren nicht angegriffen, die amorphe sehr schwer.

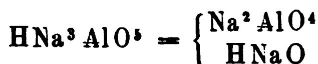
Das Aluminiumhydroxyd ist aber auch eine Säure, denn es löst sich in den Hydroxyden von Kalium und Natrium auf und bildet **Aluminate** von Kali oder Natron. Die Aluminate entsprechen dem Hydroxyd H^2AlO^4, z. B.:



$2KHO : H^2AlO^4 = K^2AlO^4, 2H^2O$.

Als Mineral kommt die Magnesiumverbindung $MgAlO^4$ für sich oder gemischt mit $FeAlO^4$, $ZnAlO^4$

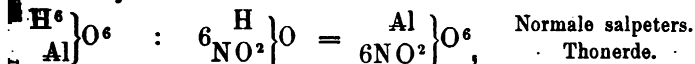
Die Natronverbindung, welche beim Zeugdruck als Beize braucht wird, stellt man im Grofsen aus einem unreinen rargillit (Bauxit genannt) durch Kochen mit Natronlauge r Schmelzen mit Soda dar; sie bildet ein weifses in Waslösliches Pulver und ist ein basisches Aluminat,



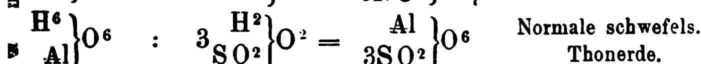
$$HNa^3AlO^5 = \begin{cases} Na^2AlO^4 \\ HNaO \end{cases}$$

Aluminiumsalze (Thonerdesalze).

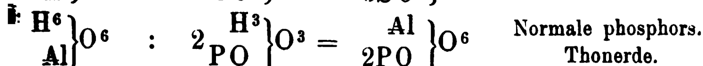
Das Aluminiumhydroxyd, H^6AlO^6, bildet als hexahydrie Basis normale Salze, indem 1 Mol. auf 6 Mol. einer nohydrischen, auf 3 Mol. einer dihydrischen oder auf 2 Mol. er trihydrischen Säure wirkt.



$$\left.\begin{matrix} H^6 \\ Al \end{matrix}\right\} O^6 \ : \ 6 \left.\begin{matrix} H \\ NO^2 \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} Al \\ 6NO^2 \end{matrix}\right\} O^6, \quad \text{Normale salpeters. Thonerde.}$$



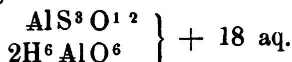
$$\left.\begin{matrix} H^6 \\ Al \end{matrix}\right\} O^6 \ : \ 3 \left.\begin{matrix} H^2 \\ SO^2 \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} Al \\ 3SO^2 \end{matrix}\right\} O^6 \quad \text{Normale schwefels. Thonerde.}$$



$$\left.\begin{matrix} H^6 \\ Al \end{matrix}\right\} O^6 \ : \ 2 \left.\begin{matrix} H^3 \\ PO \end{matrix}\right\} O^3 = \left.\begin{matrix} Al \\ 2PO \end{matrix}\right\} O^6 \quad \text{Normale phosphors. Thonerde.}$$

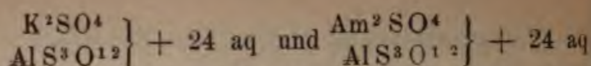
Schwefelsaure Thonerde. Normales Sulfat, AlS^3O^{12}, stellt man durch Erhitzen von Thon mit mäfsig starker Schwefelsäure dar. Die concentrirte Auflösung giebt bei 0° rhomboedrische Krystalle mit 27 Mol. Wasser, welche aber bald mit Beibehaltung ihrer Form $\frac{1}{3}$ des Wassers verlieren; das Hydrat mit 18 Mol Wasser findet sich auch als Haarsalz, aus schwefelkieshaltigem Thon (Alaunerde) auswitternd. Es ist leicht löslich und schmeckt, wie alle Thonerdesalze, süfs und herbe. Es kommt in weifsen Stücken als Ersatz des Alauns in den Handel.

Es giebt mehrere basische Sulfate, (vrgl. die entsprechenden Eisensalze S. 187) z. B. das Drittelsulfat, als Mineral Aluminit,



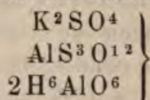
$$\left.\begin{matrix} AlS^3O^{12} \\ 2H^6AlO^6 \end{matrix}\right\} + 18 \text{ aq.}$$

Alaun. Mit diesem Namen werden die fast allein gut krystallisirenden und technisch wichtigen Doppelsalze bezeichnet: das schwefelsaure Thonerde-Kali = Kalialaun und da schwefelsaure Thonerde-Ammoniak = Ammoniakalaun.



$$\left.\begin{matrix}K^2SO^4\\ AlS^3O^{12}\end{matrix}\right\} + 24\ aq \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}Am^2SO^4\\ AlS^3O^{12}\end{matrix}\right\} + 24\ aq$$

Früher war allein der erste, jetzt ist mehr der letz oder eine isomorphe Mischung beider im Gebrauch. gewinnt den Alaun auf verschiedene Art: a) aus Alaunschi und Alaunerde, d. h. Thon (kieselsaurer Thonerde) im menge mit bituminösen Theilen, Steinkohle oder Braunk in welchem Schwefelkies fein zertheilt enthalten ist. En der verwittern diese Substanzen von selbst an der Luft, man brennt sie; die Masse enthält dann Sulfate von T erde, Eisenoxydul, selbst etwas Kali; man laugt mit W aus, dampft ein und fügt schwefelsaures Kali oder schw saures Ammoniak hinzu, wodurch der schwerlösliche A in kleinen Krystallen sich abscheidet, die man durch krystallisiren reinigt. Aus den Mutterlaugen gewinnt öfter noch Eisenvitriol. b) Schwach gebrannter Thon mit Schwefelsäure vom V. G. 1,35 digerirt, und das Thon sulfat mit dem Ammoniakwasser der Gasfabriken versetzt krystallisirt. c) aus Alaunstein. Dies krystallisirte Min aus Feldspath des Trachyts wahrscheinlich durch die Wir von Wasserdampf und Schwefelwasserstoff entstanden, is



$$\left.\begin{matrix}K^2SO^4\\ AlS^3O^{12}\\ 2H^6AlO^6\end{matrix}\right\}$$

und zersetzt sich bei anfangendem Glühen in Alaun und Basis.

Er wird daher gebrannt und ausgelaugt. Dies gesc z. B. zu Tolfa bei Civita vecchia im Römischen, daher Produkt römischer Alaun heifst.

Der Alaun krystallisirt, gleich dem Eisen- und Ch alaun (S. 141 u. 187) mit 24 Mol. Wasser in Oktaedern anderen regulären Formen, löst sich etwas schwer in Wa reagirt sauer, schmilzt in der Hitze in seinem Krystallw und bildet dann eine poröse weifse Masse (wasserfreier gebrannter Alaun). Enthält seine Auflösung basisches S so ist sie neutral und der Alaun krystallisirt aus einer chen in Würfeln (kubischer Alaun). Er hat mehrere tige Verwendungen, z. B. zur Darstellung essigsaurer T erde in der Färberei und beim Zeugdruck.

Kieselsaure Thonerde. Als Mineralien findet sich $AlSiO^5$ als Cyanit, Sillimanit, Andalusit etc. Allein die wichtigsten und verbreitetsten Mineralien, Feldspath, Glimmer, Turmalin, Granat u. s. w. enthalten aufser Silicium und Aluminium noch andere Elemente (Ca, Mg, Fe, Na, K). Aus ihrer allmäligen Zersetzung hat sich der Thon gebildet, ein wasserhaltiges Thonerdesilikat, dessen reinste Arten, der Porzellanthon (Kaolin) = $H^2AlSi^2O^8 + aq$ sind. Der Thon ist in geognostischer und technischer Beziehung (für Porzellan, Thonwaaren) ein sehr wichtiger Körper.

Ultramarin, eine schöne blaue Farbe, wird durch Glühen von reinem Thon mit Glaubersalz und Kohle oder mit Soda, Kohle und Schwefel als grüne Masse gewonnen, die durch Erhitzen an der Luft, mit oder ohne Schwefel, blau wird. Es ist ein Thonerde-Natronsilikat, $Na^2AlSi^2O^8$, chemisch verbunden mit einer Na, S und O enthaltenden Verbindung, wird jetzt im Grofsen dargestellt, wurde aber früher aus dem Lasurstein (lapis lazuli), dessen reinste Masse es bildet, als kostbare Malerfarbe erhalten.

Das Aluminium wurde 1827 von Wöhler zuerst dargestellt. Jetzt wird es in gröfseren Mengen fabricirt, hat aber weder für sich noch in Legirungen sonderliche Anwendung gefunden.

Beryllium.

At. = Be = 9,33.

Nur in wenigen Mineralien, insbesondere im Beryll.

Seine Darstellung und Eigenschaften sind die des Aluminiums; sein V. G. ist = 2,1.

Chlorberyllium, $BeCl^2$, wird wie Chloraluminium bereitet, dem es vielfach gleicht.

Beryllerde, BeO. Aus der Auflösung des Chlorids oder anderer Salze fällen Alkalien die Basis, H^2BeO^2, als gallertartigen Körper, welcher beim Glühen Beryllerde, BeO, hinterläfst, welche 63 p. C. Sauerstoff enthält.

Die Salze schmecken noch entschiedener süſs als die Thonerdesalze. Das Sulfat, $BeSO^4 + 4 aq$, krystallisirt in Quadratoktaedern. Der Beryll ist ein Silikat von Beryllium und Aluminium, $Be^3AlSi^6O^{18}$, krystallisirt sechsgliedrig, und seine durch Chrom grün gefärbte Abänderung ist der Smaragd, ein werthvoller Edelstein.

Cer. Lanthan. Didym.

Diese drei Elemente kommen, fast immer zusammen, in wenigen und seltenen Mineralien vor. Das Cer ist das herrschende.

Cer, Ce = 92, bildet ein Chlorür, $CeCl^2$, und überhaupt eine Reihe farbloser oder schwach röthlicher Salze, Ceroxydulsalze, z. B. das Sulfat, $CeSO^4$. Durch Zusatz einer starken Basis scheidet sich aus ihnen die Basis, das Cerhydroxydul, H^2CeO^2 als weiſser Niederschlag aus. Glüht man ihn in Wasserstoff, so bleibt Ceroxydul, CeO, zurück, ein bläulich weiſses Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft in gelblichweiſses Ceroxydoxydul, Ce^3O^4, übergeht, wie Eisen- und Manganoxydoxydul als $\left.\begin{matrix}Ce\\ \mathrm{Ce\!\!\!-}\end{matrix}\right\}O^4$ zu betrachten, worin Ce̶ sechswerthig. Es giebt orangerothe Salze, in welche Ce und Ce̶ eingeht, allein die reinen diatomen Salze sind eben so wenig bekannt, als das Ceroxyd, Ce̶O^3, oder das entsprechende Hydroxyd.

Lanthan, La = 93 oder 92,5 (?), giebt nur monatome röthliche Salze, $LaCl^2$, $LaSO^4$ u. s. w., deren Basis H^2LaO^2 beim Glühen weiſses Lanthanoxyd, La O, hinterläſst.

Didym, Di = 96, zeichnet sich dadurch aus, daſs seine Salze dunkel violetroth sind, z. B. $DiCl^2$, $DiSO^4$ u. s. w. Eine ähnliche Farbe hat ihre Basis, H^2DiO^2, die beim Glühen weiſses Didymoxyd, DiO, giebt. Beim Erhitzen an der Luft verwandelt sich dasselbe jedoch theilweise in ein höheres dunkelbraunes Superoxyd.

Alle diese Verbindungen werden aus dem Cerit, einem Cer-, Lanthan- und Didymsilikat, dargestellt.

Das Ceroxydoxydul wurde 1803 von Hisinger und Berzelius und gleichzeitig von Klaproth entdeckt. Mosander fand darin 1839 das Oxyd des Lanthans und 1842 das des Didyms.

Yttrium. Erbium.

Sehr seltene und zum Theil noch wenig bekannte Elemente.

Aus dem Gadolinit, Yttrocerit etc. stellt man ihre Oxyde dar, welche bis jetzt noch nicht genau getrennt werden konnten.

Gadolin entdeckte die Yttererde 1794; Mosander zeigte später, daſs sie ein Gemenge von mehreren Oxyden ist.

Magnesium.

At. = Mg = 24.

Kommt als kohlensaure und kieselsaure Magnesia in grofser Menge vor. Chlormagnesium findet sich im Wasser des Meeres, der Salzseen, in Salzsoolen und auf Steinsalzlagern.

Das Magnesium wird durch Erhitzen von Chlormagnesium mit Natrium unter einer Decke von Chlorkalium und Fluorcalcium erhalten. Silberweifs, geschmeidig, jedoch nicht sehr fest, V. G. = 1,74; schmilzt in der Glühhitze und ist flüchtig (etwa wie Zink). Oxydirt sich wenig an der Luft, verbrennt mit blendend weifsem Licht zu Magnesia (Magnesiumlicht, für photographische Zwecke, Signale etc. brauchbar). Löst sich leicht in Säuren auf.

Oxyd und Hydroxyd des Magnesiums.

Durch Verbrennen des Metalls oder durch Glühen von kohlensaurer Magnesia erhält man die Magnesia, MgO, als weifses, höchst lockeres Pulver, unschmelzbar, leicht löslich in Säuren. Kommt krystallisirt, jedoch selten, als Periklas in regelmäfsigen Oktaedern vor.

Starke Basen schlagen aus den Magnesiumsalzen weifses gallertartiges Magnesiumhydroxyd, H^2MgO^2, die Basis, nieder, welche auch, sechsgliedrig krystallisirt, als Brucit sich findet. Zerfällt beim Glühen in Wasser und Magnesia.

Magnesiumsalze.

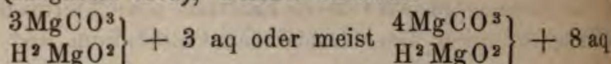
Die löslichen haben einen bitteren Geschmack (daher die Magnesia auch Bittererde hiefs).

Chlormagnesium, $MgCl^2$, eine krystallinische, schmelzbare, zerfliefsliche Verbindung.

Schwefelsaure Magnesia, $MgSO^4$ (Bittersalz) findet sich in den Bitterwässern, und krystallisirt mit 7 aq zweigliedrig, isomorph den Sulfaten von Zink und Nickel. Löst

sich leicht in Wasser auf und wird auch aus Mutterlaug von Kochsalz gewonnen.

Kohlensaure Magnesia. Das normale Carbona $MgCO^3$, kommt rhomboedrisch krystallisirt und isomorph m dem Kalkspath, als Magnesitspath, und dicht als Magne vor. Es giebt bei 300° noch keine Kohlensäure. Fällt m Bittersalzauflösung durch kohlensaures Kali oder Natron, erhält man einen nach dem Trocknen sehr lockeren Nied schlag (Magnesia alba), welcher entweder

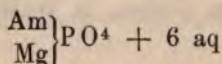


$$\left.\begin{matrix}3MgCO^3\\H^2MgO^2\end{matrix}\right\} + 3\ aq \text{ oder meist } \left.\begin{matrix}4MgCO^3\\H^2MgO^2\end{matrix}\right\} + 8\ aq$$

ist, und bei 300° das Wasser verliert.

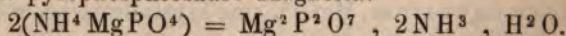
Diese basischen Salze lösen sich in Wasser mit Hü freier Kohlensäure auf; aus der Lösung krystallisirt ein I drat des normalen Salzes $MgCO^3 + 3$ aq, welches, trocken 200° erhitzt, $\frac{7}{9}$ des Wassers, bei 300° aber den Rest verli Kohlensäure giebt und Magnesia hinterläſst, während es, i Wasser gekocht, unter Verlust von Kohlensäure, wieder basischem Salz wird.

Phosphorsaure Magnesia. Kommt in Pflanzenasc vor, und findet sich im Harn, bei dessen Fäulniſs sich Folge von Ammoniakbildung schwerlösliche phosphorsau Ammoniak-Magnesia, meist als krystallinisches Pulv seltener in groſsen zweigliedrigen Krystallen (Struvit) a scheidet. Dieses Salz bildet zuweilen Harnsteine, wird du Fällung einer Magnesiaauflösung durch phosphorsaures A moniak (oder phosphorsaures Natron und Chlorammoniu erhalten und ist



$$\left.\begin{matrix}Am\\Mg\end{matrix}\right\}PO^4 + 6\ aq$$

d. h. ein normales Phosphat, 1 At. des einwerthigen Amn niums*) und 1 At. des zweiwerthigen Magnesiums enthalte Durch Erhitzen verwandelt es sich unter einer Feuerersch nung in pyrophosphorsaure Magnesia.



$$2(NH^4MgPO^4) = Mg^2P^2O^7\ ,\ 2NH^3\ ,\ H^2O.$$

---

*) $Am = NH^4$.

Calcium.

At. = Ca = 40.

Von aufserordentlicher Verbreitung in Form von kohlenürem, schwefelsaurem, phosphorsaurem und kieselsaurem lk.

Das Calcium läfst sich nur schwierig darstellen, z. B. rch Erhitzen von Chlorcalcium mit Zink und Natrium und stillation des entstandenen Zinkcalciums. Gelblich, dehnr, V. G. = 1,58, schmelzbar und mit intensivem Licht vernnend. An feuchter Luft, schnell in Wasser, verwandelt sich in Calciumhydroxyd.



$$Ca : H^4O^2 = H^2CaO^2 , H^2.$$

Oxyd und Hydroxyd des Calciums.

Calciumoxyd, CaO, oder Kalk wird durch Glühen n kohlensaurem Kalk erhalten, rein aus Marmor oder Kalkath, unrein aus gewöhnlichem Kalkstein. Diese im Grofsen eigenen Schachtöfen ausgeführte Operation (das Brennen s Kalks) liefert den für die Mörtelbereitung unentbehrlichen brannten Kalk. Der reine Kalk ist weifs, der gewöhnliche lblich durch einen Eisengehalt. Er ist unschmelzbar und achtet in der Weifsglühhitze sehr stark.

Wird Kalk (gebrannter Kalk) mit Wasser benetzt, so eritzt er sich sehr stark, berstet auf, schwillt an und zerfällt einem weifsen lockeren Pulver, welches Calciumhydroxyd, $^2CaO^2$, die Basis der Calciumsalze, ist.



$$CaO + H^2O = H^2CaO^2.$$

Diese Umwandlung heifst das Löschen des Kalks; das 'rodukt, in Folge gröfseren Wasserzusatzes eine dicke milhige Flüssigkeit (Kalkmilch), oder eine weifse zähe ätzende Masse, ist gelöschter Kalk, der im Gemenge mit Sand den Mörtel für Mauerungen (Luftmörtel) bildet. Das Hydroxyd ist in etwa 800 Th. Wasser löslich; diese Lösung, Kalkwasser, reagirt alkalisch, zieht an der Luft Kohlensäure an und trübt sich durch eingeleitete Kohlensäure, so dafs sie ihren

Kalkgehalt in Form von niedergeschlagenem kohlensau
Kalk zuletzt verliert. Das Hydroxyd zerfällt beim Glü
in Kalk und Wasser.

Ist der Kalkstein thonhaltig, so giebt er beim Bren
einen Kalk, der sich mit Wasser nicht löscht, aber ei
Mörtel liefert, welcher auch unter Wasser erhärtet. K
steine dieser Art heifsen Cementkalksteine, ihr Kalk hyd
lischer Kalk, der Mörtel hydraulischer oder Wassermörtel
ist für Wasserbauten von grofser Wichtigkeit. Man br
auch wohl gewöhnlichen Kalkstein mit Thon zusammen (kü
licher Cement), ja es giebt Thonerdesilikate, welche mit
wöhnlichem gelöschtem Kalk sogleich einen Wassermö
liefern (Puzzolane, Trafs).

Schwefelcalcium.

Durch Glühen von schwefelsaurem Kalk mit Kohle e
man gelbliches oder graues Calciumsulfuret, CaS; d
Erhitzen von Kalk mit Schwefel entsteht ein Gemisch
CaS und $CaSO^4$ (schwefelsaurem Kalk). Es ist in W
schwerlöslich. Kocht man es mit Wasser und Schwefel
entsteht eine Auflösung von Tetrasulfuret, CaS^4.

Durch Kochen von Calciumhydroxyd mit Wasser (K
milch) und Schwefel bildet sich eine gelbe Auflösung,
welcher rothe Krystalle einer Verbindung $CaS^4, 3H^2$C
$+ 9$ aq sich absetzen.

Calciumsalze.

Chlorcalcium, $CaCl^2$, wird durch Auflösen von
oder kohlensaurem Kalk in Chlorwasserstoffsäure, Abdam
und Schmelzen des Rückstandes erhalten. Das Salz
schnell Feuchtigkeit an und zerfliefst, dient daher zum Tr
nen von Gasen. In Wasser löst es sich unter Erhitzung
aus der concentrirten Auflösung krystallisirt ein Hy
$CaCl^2 + 6$ aq, welches beim Auflösen eine starke Ten
raturerniedrigung herbeiführt und mit Eis oder Schnee
kräftige Kältemischung giebt.

Fluorcalcium, $CaFl^2$, ist der in regulären Formen krystallisirte Flufsspath, welcher als Zuschlag bei Schmelzprocessen, zur Darstellung der Fluorwasserstoffsäure etc. dient. Löst sich in Wasser nicht, in Säuren kaum auf.

Kohlensaurer Kalk, $CaCO^3$, durch Fällung eines Kalksalzes durch kohlensaures Alkali darstellbar, ist das wichtigste der natürlichen Salze, bildet den in sechsgliedrigen (rhomboedrischen) Formen krystallisirten Kalkspath, den krystallinisch körnigen Marmor, die dichten Kalksteine, die Kreide, den Kalktuff, ist aber heteromorph, und findet sich als Aragonit in zweigliedrigen Krystallen. Der kohlensaure Kalk löst sich in Wasser auf, welches freie Kohlensäure enthält und findet sich in dieser Form fast in allen Gewässern. Er bildet die unorganische Masse der Korallen, Muscheln, Perlen, der Eierschalen und (neben phosphorsaurem Kalk) des Knochengerüstes der höheren Thierklassen. Kohlensaure Kalk-Magnesia, eine isomorphe Mischung beider Carbonate, bildet als Dolomit gleichfalls ganze Gebirgsmassen.

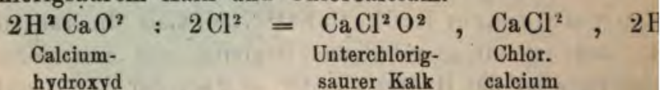
Schwefelsaurer Kalk, $CaSO^4$, heifst als Mineral Anhydrit, und ist ein gewöhnlicher Begleiter des Steinsalzes. Noch häufiger ist das Hydrat $CaSO^4 + 2aq$, der Gips, welcher in allen Sedimentärbildungen auftritt. Er krystallisirt zwei- und eingliedrig, spaltet vorzüglich nach einer Richtung sehr vollkommen, und giebt durchsichtige, weiche, wenig biegsame Blättchen. Er wird in Oefen gebrannt, d. h. bis etwa 200° erhitzt, wobei er das Wasser verliert. Der gebrannte Gips, mit Wasser angerührt, erhärtet in kurzer Zeit, indem er das Wasser wieder aufnimmt, und hierauf beruht seine vielseitige technische und künstlerische Verwendung. Auch beim Erhitzen in concentrirter Kochsalzlösung wird der Gips wasserfrei. Er löst sich in 400 Th. Wasser auf, und findet sich deshalb in vielen natürlichen Wässern. Als krystallinischen Niederschlag erhält man ihn bei Zusatz von Schwefelsäure zu einer Auflösung von Chlorcalcium.

Phosphorsaurer Kalk. Ein weitverbreitetes Mineral, der Apatit, ist $Ca^3P^2O^8$, enthält aber auch etwas $CaCl^2$ und $CaFl^2$. Es ist im verwitterten Zustande die Quelle des Gehalts der Ackererde an phosphorsauren Salzen, welche in die Pflanzen übergehen und durch diese in den Thierkörper ge-

langen. Der unorganische Theil der Knochen ist grofsentl
$Ca^3P^2O^8$. Durch Digestion von erdigem Apatit (Phosph
oder von Knochen (Knochenkohle) mit Schwefelsäure
Chlorwasserstoffsäure stellt man ein werthvolles Düngmi
das sogenannte Kalksuperphosphat, dar.

Chlorkalk. Das Chlor wird weder vom Kalk, (
noch vom Calciumhydroxyd, H^2CaO^2, absorbirt. Leitet
aber feuchtes Chlor über letzteres, (welches etwas Wasser
hält, so dafs es zusammenballt), so wird das Chlor aufge
men, und es entsteht der Chlorkalk (Bleichkalk), ein
nisch höchst wichtiges Präparat zum Bleichen (Leinen,
pier), welches im Grofsen bereitet wird. Anstatt des t
nen Chlorkalks stellt man auch wohl flüssigen dar, indem
Chlor in Kalkmilch leitet.

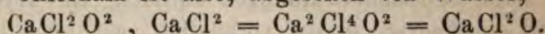
Nach Analogie des Verhaltens von Chlor gegen die
lösungen der Alkalien (S. 53), wodurch gleichfalls Bleic
sigkeiten entstehen, ist der Chlorkalk ein Gemisch von u
chlorigsaurem Kalk und Chlorcalcium.



$$2H^2CaO^2 \ : \ 2Cl^2 \ = \ CaCl^2O^2 \ , \ CaCl^2 \ , \ 2H$$

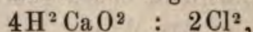
Calcium-hydroxyd — Unterchlorigsaurer Kalk — Chlorcalcium

Der Chlorkalk ist also, abgesehen von Wasser,



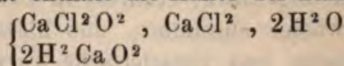
$$CaCl^2O^2 \ , \ CaCl^2 = Ca^2Cl^4O^2 = CaCl^2O.$$

Allein die Bildung dieses wie aller Bleichsalze erfo
nur auf Kosten der Hälfte der angewandten Basis, d. h

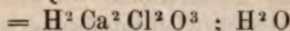


$$4H^2CaO^2 \ : \ 2Cl^2,$$

und das Präparat enthält die Hälfte der Basis als solche



$$\begin{cases} CaCl^2O^2 \ , \ CaCl^2 \ , \ 2H^2O \\ 2H^2CaO^2 \end{cases}$$



$$= H^2Ca^2Cl^2O^3 \ ; \ H^2O$$

oder gleichsam $CaClO + H^2O$.

Ein normales Präparat dieser Art enthält 32,5 p. C.
(100grädiger Chlorkalk), zersetzt sich aber oft nach e
Zeit von selbst mit Explosion und wird in der Rege
einem Ueberschufs von H^2CaO^2 in den Handel gebrac

Der Chlorkalk riecht schwach nach Chlor, giebt
Glühen Sauerstoff, mit Säuren Chlor, und wird aufser
Bleichen auch zu Räucherungen, zur Zerstörung von K
heits- und Fäulnifsstoffen gebraucht.

Strontium.

At. = Sr = 88.

Findet sich als schwefelsaurer und kohlensaurer Strontian.

Das Strontium, durch Elektrolyse von geschmolzenem dorstrontium erhalten, ist ein gelbliches Metall, ähnlich dem ılcium. V. G. = 2,5.

Oxyd und Hydroxyd des Strontiums.

Strontiumoxyd, SrO, (Strontian), wird durch Glühen n salpetersaurem Strontian als weifses Pulver erhalten.

Mit Wasser behandelt, wird es zu Strontiumhydroxyd, $^{a}SrO^{2}$, der Basis der Salze, welches in Wasser löslich ist, kalisch reagirt, und mit 8 aq krystallisirt.

Strontiumsalze.

Chlorstrontium, $SrCl^{2}$, wie Chlorcalcium darstellbar, ·ystallisirt mit 6 aq, wird an der Luft feucht, und löst sich Alkohol auf, der dann mit rother Flamme brennt.

Kohlensaurer Strontian, $SrCO^{3}$, fällt beim Verischen von Chlorstrontiumauflösung mit kohlensauren Alkaen als weifses Pulver nieder, und findet sich als Strontianit ı der Form des Aragonits.

Schwefelsaurer Strontian, $SrSO^{4}$, wird aus Chlorrontium durch Schwefelsäure gefällt, und kommt als Cöletin in zweigliedrigen Krystallen vor.

Crawford zeigte 1780 die Verschiedenheit des Stronians und Baryts.

Baryum.

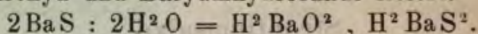
At. = Ba = 137.

Ist als schwefelsaurer Baryt (Schwerspath) sehr verbrei
Baryum erhält man ebenso wie Strontium, jedoch schw
riger.

Oxyde und Hydroxyde des Baryums.

Baryumoxyd, BaO (Baryt), wird wie Strontiumo
dargestellt. Grauweiſse unschmelzbare Masse.

Baryumhydroxyd, H^2BaO^2, bildet sich aus Baryt
Wasser unter Erhitzung, analog dem Calciumhydroxyd,
aber gewöhnlich durch Glühen von schwefelsaurem Baryt
Kohle dargestellt. Es entsteht hierbei Schwefelbaryum, B
welches man mit kochendem Wasser behandelt, wodurc
Baryumhydroxyd und Baryumhydrosulfür liefert.



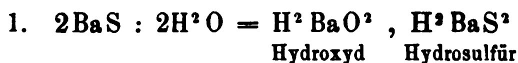
$$2BaS : 2H^2O = H^2BaO^2 , H^2BaS^2.$$

Beim Erkalten krystallisirt jenes, dies bleibt aufge
Die Krystalle enthalten 8 aq, welche sie beim Glühen
lieren. Das Hydroxyd zersetzt sich dabei nicht, wie das s
analoge Calciumhydroxyd. In kochendem Wasser löst es
leicht auf, die Auflösung (Barytwasser) ist ätzend, stark
kalisch, und dient besser als Kalkwasser zur Entdeckung
Bestimmung von freier Kohlensäure, gegen welche es sich
jenes verhält.

Baryumbioxyd, BaO^2 (Baryumsuperoxyd), ents
durch gelindes Erhitzen von Baryt in Sauerstoff. Graues
ver, beim Glühen in BaO und O zerfallend. Dient zur
stellung von Wasserstoffsuperoxyd. Mit Wasser bildet es
krystallinisches Hydrat, welches auch durch Vermischen
Barytwasser mit Wasserstoffsuperoxyd niederfällt.

Schwefelbaryum.

Das Sulfuret, BaS, wird, wie schon gesagt, ducrh
hen von schwefelsaurem Baryt und Kohle erhalten. Es
stirt nur in fester Form. Denn beim Behandeln mit Wa
treten zwei Reaktionen ein:



1. $2BaS : 2H^2O = H^2BaO^2$, H^2BaS^2
Hydroxyd Hydrosulfür



2. $BaS : H^2O = H^2BaSO$.

Das Letztere krystallisirt mit 4 aq aus der Mutterlauge
s Hydroxyds und ist ein Hydroxysulfür.



$\left.\begin{matrix}H^2\\Ba\end{matrix}\right\}O^2$ $\left.\begin{matrix}H^2\\Ba\end{matrix}\right\}S^2$ $\left.\begin{matrix}H^2\\Ba\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\right.$

Hydroxyd Hydrosulfür Hydroxysulfür

Basis der Oxysalze Sulfosalze.

Diese drei Basen reagiren alkalisch.*)

Die Verbindung BaS^3 ist gelb, BaS^4 bildet rothe Kryålle (die aber vielleicht H^2BaOS^4 sind), BaS^5 existirt nur Auflösung.

Baryumsalze.

Chlorbaryum, $BaCl^2$, bildet mit 2 aq zweigliedrige :ystalle, wird wie Chlorstrontium dargestellt, löst sich leicht Wasser, schwerer in Alkohol, der dann mit grüngelber amme brennt.

Schwefelsaurer Baryt, $BaSO^4$, fällt aus Baryumlzlösungen durch Schwefelsäure selbst bei grofser Verdünmg, so dafs beide gegenseitig höchst empfindliche Reagenen sind. Kommt als Schwerspath in derselben Form wie ölestin sehr häufig vor, und wird fein gemahlen als weifse nstrichfarbe und zum Versatz von Bleiweifs gebraucht.

Kohlensaurer Baryt, $BaCO^3$, ist ein weifser Niederhlag, ähnlich dem Strontiansalz, und findet sich als Withe-:t, in derselben Form wie Strontianit. Giebt in der Glühitze keine Kohlensäure.

Die Baryumverbindungen haben ein hohes V. G., z. B. aO = 4,0, $BaSO^4$ = 4,5 daher der Name.

Scheele unterschied 1774 den Baryt vom Kalk.

---

*) Strontium- und Calciumsulfüret verhalten sich gegen Wasser in ähnlicher Art.

Allgemeine Bemerkungen über Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum.

Diese vier Elemente haben in vieler Hinsicht Aehnlichkeit, und bilden eine eigene Gruppe, in welcher die entsprechenden Verbindungen in der Regel isomorph sind.

Ihre Hydroxyde sind H^2RO^2, die Chloride = RCl^2; gleich vielen früheren Metallen sind sie mithin zweiwerthig. Allein ihre Hydroxyde sind in Wasser mehr oder weniger löslich, und diese Lösungen reagiren alkalisch, Eigenschaften, die beim Magnesium am schwächsten, beim Baryum am stärksten hervortreten. Diese Löslichkeit und die ätzenden Eigenschaften nähern die Basen der Baryum-, Strontium- und Calciumsalze den leicht löslichen und noch stärker ätzenden Basen der Alkalisalze oder den sogenannten Alkalien, von denen man sie als Erden (alkalische Erden) seit älterer Zeit schon unterschied. Die Elemente selbst wurden Erdmetalle genannt.

Lithium.

At. = Li = 7.

Nächst dem Cäsium und Rubidium am sparsamsten unter den Alkalimetallen, und stets von jenen, von Kalium und Natrium begleitet.

Auf gleiche Art wie Baryum darstellbar. Weifs, geschmeidig, das leichteste feste Element (V. G. = 0,6); schmilzt bei 180°, oxydirt sich an der Luft und zersetzt das Wasser.

Versetzt man eine Auflösung von schwefelsaurem Lithion mit Barytwasser, so fällt schwefelsaurer Baryt nieder, und die Flüssigkeit giebt beim Abdampfen zur Trockne eine feste weifse Masse von Lithiumhydroxyd, HLiO, der Basis der Salze, welche in der Glühhitze schmilzt und in Wasser eine stark alkalische Auflösung bildet.

Das Anhydrid, Lithion, Li^2O, ist noch nicht dargestellt worden.

Chlorlithium, LiCl, ist sehr zerfliefslich, leicht in Alkohol löslich, der dann mit schön rother Flamme brennt. Schwefelsaures Lithion, Li^2SO^4 + aq, krystallisirt zwei- und eingliedrig. Kohlensaures Lithion, Li^2CO^3, ist sehr schwer löslich, was auch vom phosphorsauren Lithion, Li^3PO^4, gilt. Die Lithionsalze sind isomorph mit denen der übrigen Alkalien (und des Thalliums).

Man gewinnt die Lithionsalze aus Lithionglimmer oder aus der Mutterlauge gewisser Salzsoolen.

Das Lithion wurde 1817 von Arfvedson entdeckt.

Natrium.

At. = Na = 23.

Weit verbreitetes Element, in vielen Silikaten, im Steinsalz (Seesalz, Kochsalz), Natronsalpeter u. s. w. vorkommend, in den Pflanzen- und Thierkörper übergehend.

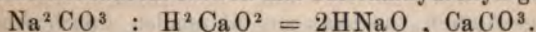
Natrium wird durch starkes Glühen eines Gemenges von kohlensaurem Natron mit Kohle in einer eisernen Retorte erhalten; durch einen Zusatz von Kalk, der das Schmelzen der Masse hindert, befördert man die Operation. Das Natrium verflüchtigt sich in Dämpfen, die in einer Vorlage sich verdichten; das flüssige Metall läfst man sogleich in Steinöl fliefsen, um es vor der Wirkung der Luft zu schützen.

Es ist silberweifs, von starkem Glanz, weich, hat ein V. G. = 0,97, schmilzt bei 95,5° und verbrennt an der Luft mit gelbem Licht. Es zersetzt das Wasser, aus welchem es die Hälfte des Wasserstoffs ausscheidet, und Natriumhydroxyd, HNaO, bildet. Dasselbe findet an feuchter Luft statt, (an trockener bleibt es, gleich allen anderen ähnlichen Elementen, unverändert).

Natriumhydroxyd.

HNaO.

Dieser Körper, die Basis der Natronsalze, wird am leichtesten durch Zersetzung von schwefelsaurem Natron mittelst Baryumhydroxyd (Barytwasser) oder durch Kochen einer Lösung von kohlensaurem Natron mit Calciumhydroxyd gewonnen.



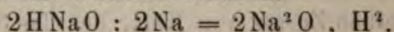
$$Na^2CO^3 \ : \ H^2CaO^2 = 2HNaO \ , \ CaCO^3.$$

Die vom schwefelsauren Baryt oder, wie im letzten Fall, vom kohlensauren Kalk durch Absetzen getrennte Auflösung des Hydroxyds ist stark ätzend und alkalisch (Natronlauge, Aetznatronlauge). Durch Eindampfen und Schmelzen des Rückstandes (in silbernen Gafäfsen) erhält man das feste Natriumhydroxyd (Aetznatron), eine weifse, krystallinische Masse, die an der Luft erst feucht wird und dann in kohlensaures Natron sich verwandelt (aber auch im trocknen Zustande Kohlensäure absorbirt). Sie löst sich in Wasser unter

Erhitzung auf, und aus dieser Lösung erhält man ein sehr zerfliefsliches zwei- und eingliedrig krystallisirtes Hydrat, $HNaO + 7$ aq, welches 4 Mol. Wasser beim Trocknen, 3 Mol. beim Glühen verliert.

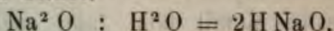
Natriumoxyde.

Natriumoxyd, Na^2O, Natron, wird durch Erhitzen des Hydroxyds mit Natrium erhalten.



$$2HNaO : 2Na = 2Na^2O , H^2.$$

Graue, schmelzbare Masse, welche mit Wasser wiederum Natriumhydroxyd bildet.



$$Na^2O : H^2O = 2HNaO.$$

Läfst sich auch aus dem Bioxyd durch Erhitzen mit Natrium darstellen.

Natriumbioxyd, NaO oder Na^2O^2 (Natriumsuperoxyd), bildet sich beim Verbrennen von Natrium in überschüssigem Sauerstoff. Grüngelb, giebt mit Wasser Natriumhydroxyd, Wasserstoffsuperoxyd und Sauerstoff.

Schwefelnatrium.

Darstellung und Eigenschaften wie Schwefekalium.

Natriumsalze.

Chlornatrium, $NaCl$. Eine der wichtigsten chemischen Verbindungen. Findet sich als Steinsalz, wird aus Meerwasser und vielen Salzseen durch freiwilliges Verdunsten als Seesalz gewonnen, so wie aus Salzsoolen durch Abdampfen als Kochsalz erhalten. Entwickelt sich zuweilen dampfförmig aus glühenden Laven. Krystallisirt in Würfeln, hat einen rein salzigen Geschmack, löst sich in 2,7 Th. kalten und heifsen Wassers, schmilzt im Glühen. Auch in Alkohol ist es löslich und diese Lösung brennt, wie die anderer Natronsalze, mit gelber Flamme.

Schwefelsaures Natron. a. Normales, Na^2SO^4 findet sich in vielen Mineralwässern, wird aus der Mutterlauge von Salzsoolen, als Nebenprodukt bei der Destillation

der Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, vor allem aber bei der Sodafabrikation gewonnen. Das zwei- und eingliedrig krystallisirte Hydrat mit 10 Mol. Wasser, Glaubersalz, ist als Arzneimittel bekannt, und verwittert an der Luft. Es hat bei 33° sein Löslichkeitsmaximum, weil in der heifseren Lösung das schwerer lösliche wasserfreie Salz sich bildet, welches als solches krystallisirt. b. Saures schwefelsaures Natron, $HNaSO^4 = \left\{\begin{matrix} Na^2SO^4 \\ H^2SO^4 \end{matrix}\right.$, entsteht durch Auflösen des normalen in verdünnter Schwefelsäure; bleibt als Rückstand bei der Darstellung der Chlorwasserstoffsäure und der Salpetersäure (S. 83).

Unterschwefligsaures Natron, $Na^2S^2O^3$. Seine Darstellung s. S. 69. Es krystallisirt mit 5 aq, löst sich leicht in Wasser, und wird für photographische Zwecke benutzt, da es Chlor-, Brom- und Jodsilber leicht auflöst.

Kohlensaures Natron. a. Normales, Na^2CO^3. Findet sich in den Natronseen (Aegypten), wittert hie und da aus dem Boden (Ungarn), ist in der Asche der am Seestrande wachsenden Salsola- und Salicornia-Arten enthalten, aus der man es früher gewann (spanische Soda), wird aber jetzt in grofsem Maafsstabe dadurch erhalten, dafs man Chlornatrium mit mäfsig starker Schwefelsäure in eigenen Oefen zerlegt (die Chlorwasserstoffsäure in Wasser sammelt und zum Theil zur Chlorkalkfabrikation benutzt), das entstandene schwefelsaure Natron (Sulfat) in Flammöfen mit Kalkstein und Kohle glüht, und die graue Masse (rohe Soda) mit Wasser systematisch auszieht. Die Lauge dient zur Darstellung des wasserfreien und des krystallisirten Salzes, $Na^2CO^3 + 10$ aq, und die Mutterlaugen werden zur Gewinnung eines etwas unreinen Hydroxyds (kaustisches Natron) benutzt. Das krystallisirte Salz bildet grofse zwei- und eingliedrige Krystalle, welche an der Luft verwittern, in Wasser sich leicht lösen, in ihrem Krystallwasser, und sodann in der Glühhitze, schmelzen. Die Auflösung des kohlensauren Natrons reagirt alkalisch, wie die aller Alkalicarbonate.

Die Soda wird zur Fabrikation der Seife, des Glases, des Borax, in der Färberei etc. in bedeutender Menge verbraucht.

b. Sesquicarbonat, $Na^4C^3O^8 + 3aq = \left.\begin{matrix}2Na^2CO^3\\H^2CO^3\end{matrix}\right\} + 2aq$, kommt gleich der Soda in einigen Natronseen in Afrika und Amerika vor und heifst Trona (Urao).

c. Bicarbonat, $HNaCO^3 = \left\{\begin{matrix}Na^2CO^3\\H^2CO^3\end{matrix}\right.$, wird aus dem normalen Salz durch Behandlung mit Kohlensäure dargestellt, ist etwas schwer löslich, reagirt neutral und findet sich in manchen Mineralwässern (Kohlensäuerlingen, wie Selters, Pyrmont, Bilin). Bei 100° zersetzt es sich in Na^2CO^3, CO^2 und H^2O, und dasselbe ist der Fall, wenn seine Auflösung gekocht wird.

Salpetersaures Natron, $NaNO^3$, findet sich in einem mächtigen Lager in der Wüste Atacama (zu Bolivia und Chile gehörig), wird dort durch Umkrystallisiren gereinigt, und kommt als Chilesalpeter in den Handel. Es wird zur Darstellung von Salpetersäure und Kalisalpeter verwendet, krystallisirt in Rhomboedern, schmilzt in der Hitze und verwandelt sich in salpetrigsaures Natron.

Borsaures Natron. Aus einigen Seen in Tibet krystallisirt durch Verdunsten der Tinkal oder rohe Borax, der früher in Europa gereinigt wurde. Jetzt wird der Borax jedoch aus Borsäure (S. 122) und Soda dargestellt. Die zwei- und eingliedrigen Krystalle sind $Na^2B^4O^7 + 10$ aq, schmelzen in der Wärme, und geben unter Aufblähen ein klares Glas. Das Salz ist etwas schwer löslich, reagirt alkalisch, und schiefst in der Wärme mit halb so viel Wasser in Oktaedern an. Man benutzt den Borax zur Darstellung von Emaillen, Glasuren, als Flufsmittel und beim Löthen der Metalle. Glüht man ihn mit kohlensaurem Natron, so entsteht ein leicht lösliches Borat, $NaBO^2 + 4$ aq.

Phosphorsaures Natron. a. Na^3PO^4, wird aus dem folgenden durch Zusatz von Natronlauge erhalten, krystallisirt mit 12 Mol. Wasser und reagirt alkalisch. b. $(HNa^2)PO^4$ stellt man durch Sättigen von Phosphorsäure mit kohlensaurem Natron dar. Dies ist das gewöhnliche phosphorsaure Natron, mit 12 Mol. Wasser zwei- und eingliedrig krystallisirend; die Krystalle verwittern, und verlieren das Wasser in der Hitze, wobei das Salz aber in Pyrophosphat übergeht.

Es ist leicht löslich und reagirt alkalisch. c. $(H^2 Na)PO^4 + aq$, durch Zusatz von Phosphorsäure zu dem vorigen erhalten, krystallisirt, reagirt sauer, und verwandelt sich in der Hitze zuerst in Pyro-, dann in Metaphosphat.

Pyrophosphorsaures Natron. Durch Glühen von HNa^2PO^4 entsteht das normale Salz $Na^4P^2O^7$, welches mit 10 aq krystallisirt. Durch Erhitzen von H^2NaPO^4 auf 200° bleibt $H^2Na^2P^2O^7$ zurück.

Metaphosphorsaures Natron. Glüht man das eben erwähnte Salz, so verwandelt es sich in das Metaphosphat $NaPO^3$, welches in polymeren Modifikationen, amorph und leicht löslich, krystallisirbar, selbst unlöslich in Wasser erhalten werden kann.

Kieselsaures Natron. Durch Schmelzen von Kieselsäure mit kohlensaurem Natron erhält man Silikate, von denen die natronreicheren in Wasser löslich sind, $Na^2SiO^3 + 6aq$ selbst krystallisirt. Eine Auflösung von Natronsilikat, durch Schmelzen von Quarzsand mit schwefelsaurem Natron und Kohle und Auslaugen mit Wasser bereitet, giebt beim Verdampfen eine amorphe schmelzbare Masse (Wasserglas), deren Lösung zum Ueberziehen von Holz, Leinwand etc., um diese vor dem Verbrennen zu schützen, auch auf Mauerwerk und bei der Wandmalerei (Stereochromie) als Schutz gegen äufsere Einflüsse gebraucht wird.

Kieselsaures Natron ist ein Bestandtheil vieler Glassorten. Glas ist ein amorphes Silikatgemenge, dessen Basen Natron und Kalk, oder Kali und Kalk (weifses Glas), oder Kali und Bleioxyd (Krystall- und Flintglas), oder Kalk, Magnesia, Thonerde, Alkali (Bouteillenglas) sind. Die Schmelzbarkeit des Glases hängt von dem Verhältniss der Kieselsäure zu den Basen und von der Natur dieser letzteren ab; die bleihaltigen Gläser sind die leichtflüssigsten. Kalkreiches Glas ist zum Krystallisiren (Entglasen) geneigt, wobei es seine Durchsichtigkeit verliert. Farbige Gläser erhält man durch Zusatz färbender Metalloxyde, Milchglas enthält Knochenasche, Email ist zinnsäurehaltig.

Kalium.

At. = K = 39.

Aufserordentlich verbreitet, besonders in gewissen Silikaten (Feldspath, Glimmer), durch deren Verwitterung es in die Ackererde und aus ihr in die Pflanzen gelangt, deren Asche oft sehr reich daran ist. Chlorkalium begleitet das Chlornatrium.

Kalium wird wie Natrium dargestellt; verkohlter Weinstein dient hier als inniges Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle. H. Davy erhielt Kalium und Natrium durch die Elektrolyse der Hydroxyde beider Metalle.

Von ähnlichen Eigenschaften wie Natrium; V. G. = $0{,}865$, schmilzt bei $62{,}5^{\circ}$ und verwandelt sich beim Glühen in grünliche Dämpfe. Beim Erhitzen verbrennt es mit violetter Flamme. An der Luft und gegen Wasser verhält es sich wie Natrium, nur zersetzt es das Wasser mit gröfserer Heftigkeit, d. h. immer mit einer Feuererscheinung.

Kaliumhydroxyd.

HKO.

Diese wichtige Verbindung, die Basis der Kalisalze, wird ganz ebenso wie das Natriumhydroxyd erhalten. Die Auflösung führt gewöhnlich den Namen Kalilauge (Aetzkalilauge), ist im höchsten Grade ätzend, und giebt durch Abdampfen und Schmelzen der Masse festes Kaliumhydroxyd als weifse krystallinische Substanz (Aetzkali, kaustisches Kali, früher Kalihydrat), welche in starker Hitze flüchtig ist, und sich im Wasser unter bedeutender Temperaturerhöhung auflöst, wobei ein krystallisirbares Hydrat, HKO + 2 aq, sich bildet. An der Luft zieht das Hydroxyd Wasser und Kohlensäure an und geht in kohlensaures Kali über.

Die feste Verbindung wird zum Aetzen gebraucht (lapis causticus chirurgorum); die Kalilauge dient gleich der Natronlauge in der Seifensiederei.

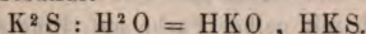
Kaliumoxyde.

Kaliumoxyd, K^2O, Kali, entsteht ebenso wie Natron und hat ähnliche Eigenschaften.

Kaliumsuperoxyd, K^2O^3, bildet sich beim Verbrennen des Kaliums; ist überschüssiger Sauerstoff vorhanden, so soll KO^2 entstehen. Diese Verbindungen verhalten sich wie Natriumbioxyd.

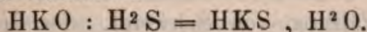
Schwefelkalium.

Kaliumsulfuret, K^2S, durch Glühen von schwefelsaurem Kali in Wasserstoff oder mit Kohle erhalten, ist roth und zerfliefst an der Luft. Mit Wasser erhitzt es sich und bildet, analog dem Baryumsulfuret (S. 214), Kaliumhydroxyd und Kaliumhydrosulfür.



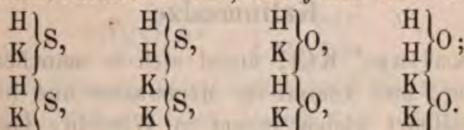
$$K^2S : H^2O = HKO , HKS.$$

Das Kaliumhydrosulfür (Kaliumsulfhydrat) läfst sich auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Auflösung von Kaliumhydroxyd darstellen.



$$HKO : H^2S = HKS , H^2O.$$

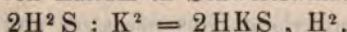
Es ist die Basis der Schwefelsalze des Kaliums, und verhält sich zum Schwefelwasserstoff, wie das Hydrat zum Wasser, zum Schwefelkalium aber, wie jenes zum Kali.



$$\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}S, \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S, \quad \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O, \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O;$$

$$\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}S, \quad \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S, \quad \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O, \quad \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O.$$

Das Hydrosulfür bildet sich ferner unter Feuererscheinung durch Erhitzen von Kalium in Schwefelwasserstoffgas.



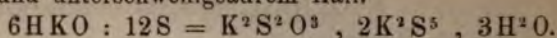
$$2H^2S : K^2 = 2HKS , H^2.$$

Es ist gelb oder braun, zerfliefslich, leicht löslich; aus der sehr concentrirten Auflösung schiefst es mit Wasser verbunden in Krystallen an. Es ist ebenso ätzend und alkalisch als das Hydroxyd.

Bisulfuret, K^2S^2, oder KS, Trisulfuret, K^2S^3, Tetrasulfuret, K^2S^4 oder KS^2 sind gelbe oder rothe Verbindungen.

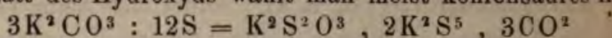
Schmilzt man Kaliumhydroxyd gelinde mit überschüssigem

Schwefel, so entsteht ein Gemenge von Kaliumpentasulfuret, K^2S^5, und unterschwefligsaurem Kali.



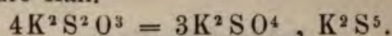
$$6HKO : 12S = K^2S^2O^3 \; , \; 2K^2S^5 \; , \; 3H^2O.$$

Statt des Hydroxyds wählt man meist kohlensaures Kali.



$$\underset{\text{Kohlensaures Kali}}{3K^2CO^3} : 12S = K^2S^2O^3 \; , \; 2K^2S^5 \; , \; 3CO^2$$

Ist die Temperatur eine höhere, so zersetzt sich das unterschwefligsaure Kali.



$$4K^2S^2O^3 = 3K^2SO^4 \; , \; K^2S^5.$$

Die Masse besteht dann aus schwefelsaurem Kali und Kaliumpentasulfuret. Sie hat eine grünbraune Farbe, daher ihr Name Schwefelleber (Hepar sulfuris), und wird zur Herstellung von Schwefelbädern aus rohem kohlensaurem Kali (Potasche) und Schwefel bereitet. An der Luft zieht sie Feuchtigkeit an und riecht nach Schwefelwasserstoff, in Wasser löst sie sich mit gelber Farbe auf. Eine solche Auflösung erhält man auch durch Kochen von Kalilauge mit Schwefel; auch hier entstehen Pentasulfuret und unterchwefligsaures Kali. Säuren entwickeln daraus Schwefelwasserstoff unter gleichzeitiger Fällung von Schwefel, der fast weifs ist und daher Schwefelmilch heifst.

Kaliumsalze.

Chlorkalium, KCl, findet sich in manchem Steinsalz eingewachsen, und kommt im Meerwasser und in Salzsoolen vor. Krystallisirt gleich jenem in Würfeln, löst sich aber in Wasser unter Abkühlung, und leichter in heifsem als in kaltem.

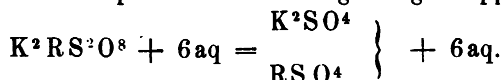
Aus der Mutterlauge des Seesalzes und manchen Kochsalzes krystallisirt Kaliummagnesiumchlorid, $KMgCl^3 + 6$ aq. Dies Doppelsalz kommt im Salzlager von Stafsfurth als Carnallit vor; es ist im reinen Zustande luftbeständig, zerfällt aber durch Wasser grofsentheils in Chlorkalium, welches krystallisirt, und in Chlormagnesium, welches in der Mutterlauge bleibt. Es wird in Fabriken auf Chlorkalium verarbeitet.

Bromkalium, KBr, gleicht dem Chlorkalium vollkom-

ın; es wird durch Sättigen von Bromwasserstoffsäure (S. 36) t kohlensaurem Baryt, und Zerlegung des Brombaryums rch schwefelsaures Kali bereitet.

Jodkalium, KJ, auf gleiche Art aus Jodwasserstoffıre erhalten, krystallisirt in farblosen oder weifsen Würn, schmilzt in der Hitze und löst sich leicht in Wasser. es und das vorhergehende Salz finden Anwendung als Arzimittel und in der Photographie.

Schwefelsaures Kali. a. Normales, K^2SO^4, ist ı Nebenprodukt bei chemischen Arbeiten, wird auch aus ›tasche gewonnen und ist in manchen Pflanzenaschen (z. B. n Seetang) reichlich vorhanden. Es krystallisirt zweigliedʒ und ist etwas schwerlöslich. Mit sehr vielen Sulfaten reiwerthiger Elemente, z. B. von Mg, Zn, Fe, Mn, Ni, Co, ı bildet es isomorphe zwei- und eingliedrige Doppelsalze

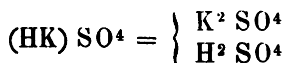


$$K^2RS^2O^8 + 6aq = \left.\begin{matrix} K^2SO^4 \\ RS\,O^4 \end{matrix}\right\} + 6aq.$$

Mit den normalen Sulfaten der sechswerthigen Radikale l, Fe, Gr bildet es die Alaunarten (S. 204).

Mit schwefelsaurem Natron giebt es isomorphe Mischunen, deren Krystallisation von einer Lichterscheinung begleiet ist.

b. Saures,



$$(HK)\,SO^4 = \left\{\begin{matrix} K^2\,SO^4 \\ H^2\,SO^4 \end{matrix}\right.$$

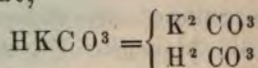
ildet sich aus dem normalen Sulfat durch Zusatz von Schweılsäure, krystallisirt, ist leicht löslich und reagirt sauer.

Kohlensaures Kali. a. Normales, K^2CO^3. Dieses alz erhält man ganz rein, wenn man das aus minder reinem argestellte krystallisirte Bicarbonat erhitzt. Häufig wird es urch Glühen von Weinstein oder durch Erhitzen desselben ıit Salpeter oder durch Verpuffen von Salpeter mit Kohle ereitet. Weifs, schmelzbar, zerfliefslich, leicht löslich in Vasser; die Lösung reagirt stark alkalisch.

Durch das Verbrennen von Pflanzen erhält man Asche, l. h. die unorganischen Stoffe, bestehend aus Chloriden, Carɔonaten, Sulfaten, Silikaten, Phosphaten der Alkalien, von Kalk und Magnesia. Die Asche mancher Pflanzen (Laubhöl-

zer) ist besonders reich an kohlensaurem Kali. Durch Wasser löst sich dasselbe, freilich neben Chlorkalium, schwefelsaurem und kieselsaurem Kali und etwas der entsprechenden Natronsalze auf; ein solcher Auszug heifst Lauge, und finde vielfache technische Anwendung. Durch Zusatz von gebrann tem Kalk wird die Lauge (d. h. das kohlensaure Kali dersel ben) ätzend (es wird Kaliumhydroxyd, Aetzkali, gebilde In holzreichen Ländern wird noch jetzt Holz verbrannt, Asche ausgelaugt und die Lauge zur Trockne abgedamp Die durch Glühen entwässerte Masse heifst Potasche, ihr Werth beruht wesentlich auf ihrem Gehalt an kohl saurem Kali. Sie war früher das Hauptmaterial für Darstellung von Kalisalzen, Glas, Alaun, Seife etc., ist a jetzt theils durch andere Kalisalze, theils durch Natron Ammoniak in vielen Fällen ersetzt. Zieht man Potasche wenig Wasser aus, so löst sich vorzugsweise das kohlensa Kali.

b. Bicarbonat,



$$HKCO^3 = \begin{cases} K^2\,CO^3 \\ H^2\,CO^3 \end{cases}$$

wird wie das Natronbicarbonat erhalten, krystallisirt, sich leicht in Wasser, ist neutral, zersetzt sich bei 160° K^2CO^3, Wasser und Kohlensäure, und verhält sich ebe beim Kochen seiner Lösung.

Salpetersaures Kali, KNO^3, Salpeter (Kalisalpeter). Dieses Salz bildet sich, wenn organische stickst haltige Körper in Gegenwart von Kali faulen; das Ammon liefert Salpetersäure, welche salpetersaures Kali bildet. Salz wittert dann aus dem Boden aus und wird direct o durch Ausziehen mit Wasser gewonnen (Ostindien, Ungar Derselbe Vorgang tritt bei der künstlichen Salpeterbildu in Faulhaufen, Viehställen etc. ein, aber der Rohsalpe enthält überdies Nitrate von Kalk und Magnesia, welche n durch Zusatz von Kalisalzen (Aschenlauge) zu seiner Lösu zersetzt. Aufserdem enthält er Chlornatrium und färbe organische Stoffe, von denen er durch besondere Reinigun methoden befreit werden mufs. Er krystallisirt zweigliedr in der Form des Aragonits, schmilzt in der Hitze, verwa delt sich dann in salpetrigsaures Kali (Sauerstoff wird fr

und löst sich in 7,7 Th. Wasser von 0°, viel reichlicher aber in der Wärme auf. Mit brennbaren Körpern (Kohle, Schwefel, Phosphor etc.) erhitzt, verpufft oder detonirt er.

Der Kalisalpeter dient vorzüglich zur Fabrikation des Schiefspulvers, eines Gemenges von ihm mit Schwefel und Kohle, dessen Wirksamkeit auf der reichlichen und momentanen Entwicklung von Stickgas und Kohlensäure beim Abbrennen beruht.

Chlorsaures Kali, $KClO^3$. Die Bildung dieses Salzes durch die Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Kaliumhydroxyd oder kohlensaurem Kali s. S. 55. Wegen seiner Schwerlöslichkeit scheidet es sich in Krystallen ab, während das Chlorkalium aufgelöst bleibt. Vortheilhafter ist es, Kalkmilch mit Chlor zu sättigen und den chlorsauren Kalk durch Chlorkalium zu zerlegen.



$$\underset{\text{Chlorsaurer Kalk}}{CaCl^2O^6} \quad 2KCl = 2KClO^3 \;,\; CaCl^2.$$

Das chlorsaure Kali krystallisirt zwei- und eingliedrig, bildet gewöhnlich dünne Blättchen und löst sich in 16 Th. kalten Wassers. Sein Verhalten in der Hitze s. S. 42 und S. 55. Mit brennbaren Körpern erhitzt, gerieben oder geschlagen, detonirt es sehr heftig, weshalb man es niemals mit Schwefel, Schwefelmetallen, Kohle etc. reiben darf. Es wird bei der Anfertigung von Zündwaaren gebraucht.

Kieselsaures Kali. Das beim Natron Gesagte gilt auch hier. Das Kali-Wasserglas gleicht dem Natron-Wasserglase vollkommen. Kalisilikate machen einen Bestandtheil der wichtigsten Mineralien aus; so ist der gemeine Feldspath oder Orthoklas $K^2AlSi^6O^{16}$; der Leucit der Vesuvlaven ist $K^2AlSi^4O^{12}$. Durch das Verwittern solcher Mineralien gelangen Kalisalze in die Gewässer und die oberen Erdschichten, wo die Pflanzen sie aufnehmen.

Rubidium. Cäsium.

Die Salze beider begleiten in sehr kleiner Menge die des Lithiums, Kaliums und Natriums in Mineralien, Wässern (Salzsoolen), Pflanzenaschen.

sind isomorph mit jenen übrigen, und wurden 1860 durch Bunsen und Kirchhoff zuerst dadurch nachgewiesen, dafs ihre Salze, in einer Flamme verflüchtigt, in dem Spectrum eigenthümliche blaue und rothe Linien geben.

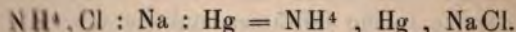
Ammonium.

At $= NH^4 =$ Am $= 18$.

Das Ammonium ist ein zusammengesetztes elektropositives Radikal (Metall). Man erhält es durch Behandlung von Chlorammonium mit Kaliumammonium oder Natriumammonium in zugeschmolzenen Glasröhren. Dunkelblaue metallglänzende Flüssigkeit, welche Quecksilber auflöst, sich aber bald wieder in Ammoniak und Wasserstoff zersetzt.

Metallammonium. In das Ammonium kann an Stelle eines Atoms H 1 At. eines einwerthigen Metalls eintreten, jedoch sind die Verbindungen nur unter höherem Druck in zugeschmolzenen Röhren zu erhalten, und zersetzen sich freiwillig in das Metall und Ammoniak. Kaliumammonium, $N(H^3K)$, erhält man durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Kalium unter den erwähnten Verhältnissen als dunkelrothe flüssige Masse. Ebenso bildet sich Natriumammonium von gleichem Ansehen. Findet die Einwirkung des K oder Na auf Ammoniak bei Gegenwart eines Salzes von Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Cu oder Hg statt, so entsteht eine flüssige Legirung $N^2(H^6\ddot{R})$*) von blauer Farbe, welche aber immer wieder in Metall und Ammoniak zerfällt.

Ammoniumamalgam bildet sich, wenn man Natriumamalgam in eine concentrirte Auflösung von Chlorammonium legt.



$$NH^4.Cl : Na : Hg = NH^4 , Hg , NaCl.$$

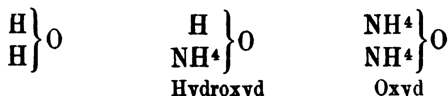
Oder wenn man wässriges Ammoniak über Quecksilber bringt, in jenes den positiven, in dieses den negativen Pol einer galvanischen Combination taucht. Das ammoniumhaltige Quecksilber bildet eine dickflüssige Masse, die in hohen

*) Ein solches Metallammonium eines zweiwerthigen Metalls ist ein Diammonium (2 Mol. NH^4); 2H sind durch $\ddot{R}$ vertreten.

Kältegraden dunkelgrau und spröde wird, sich aber freiwillig in Quecksilber, Ammoniak (2 Vol.) und Wasserstoff (1 Vol.) zersetzt.

Ammoniumhydroxyd. Ammoniumoxyd.

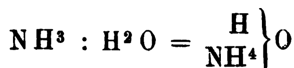
Nach Analogie der Verbindungen einfacher Radikale (Kalium, Natrium etc.) mufs die Existenz eines Hydroxyds und eines Oxyds vom Ammonium angenommen werden, welche sich wie Kaliumhydroxyd zu Kaliumoxyd (Kali) verhalten. Das erste ist gleichsam 1 Mol. Wasser, in welchem 1 At. H durch Ammonium ersetzt ist; das zweite ist ein solches, bei welchem beide At. H. diesen Ersatz erfahren haben.



$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}H\\NH^4\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}NH^4\\NH^4\end{matrix}\right\}O$$

Hydroxyd Oxyd

Das Hydroxyd, NH^5O, ist die Basis der Ammoniumsalze, es ist gleichsam $NH^3 + H^2O$; das Ammoniumoxyd, N^2H^8O, ist gleichsam $2NH^3 + H^2O$. Beide Körper sind unbekannt, der erste aber mufs in dem wässrigen Ammoniak enthalten sein, d. h. Ammoniak mufs Wasser zersetzen können,



$$NH^3 : H^2O = \left.\begin{matrix}H\\NH^4\end{matrix}\right\}O$$

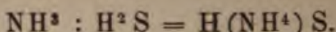
Statt seiner treten immer jene beiden auf. Sonst aber hat die Auflösung in Bezug auf Reaktion und Verhalten gegen Säuren ganz ähnliche Eigenschaften, wie die der übrigen Hydroxyde.

Läfst man Ammoniakgas in zugeschmolzenen Röhren auf ein Gemenge von Kaliumhydroxyd und Kalium wirken, so bildet sich eine feste weifse Masse, die vielleicht Kaliumammoniumoxyd ist.

Ammoniumhydrosulfür. Schwefelammonium.

Gleiche Vol. Ammoniak und Schwefelwasserstoff wirken auf einander und geben farblose, sehr flüchtige Krystalle. Leitet man Schwefelwasserstoff in wässriges Ammoniak, so wird es absorbirt und man erhält eine Auflösung jener Kry-

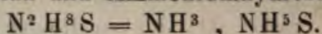
stalle, oder des dem Hydroxyd entsprechenden Ammonium-hydrosulfürs, HAmS', der Basis der Sulfosalze des Ammoniums.



$$NH^3 : H^2S = H(NH^4)S.$$

Die farblose Auflösung, welche als Reagens zur Fällung von Metallen viel gebraucht wird, färbt sich beim Luftzutritt gelb.

Ammoniumsulfuret, $Am^2S = N^2H^8S$, bildet sich durch Zusammenbringen von 1 Vol. Schwefelwasserstoff mit 2 Vol. Ammoniak bei −20° in farblosen Krystallen, die sich leicht in Ammoniak und Ammoniumhydrosulfür zersetzen.

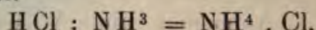


$$N^2H^8S = NH^3, NH^5S.$$

Es giebt auch ein gelbrothes krystallisirtes Pentasulfuret, $Am^2S^5 = N^2H^8S^5$.

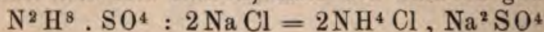
Ammoniumsalze (Ammoniaksalze.)

Chlorammonium, AmCl, (Salmiak), bildet sich beim Vermischen von Chlorwasserstoffgas und Ammoniakgas als festes weißes Salz.



$$HCl : NH^3 = NH^4 . Cl.$$

Oder durch Neutralisiren wässriger Säure mit wässrigem Ammoniak. Der Salmiak wird im Großen dargestellt aus den ammoniakhaltigen Flüssigkeiten, welche bei der trocknen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper entstehen (z. B. aus dem Theerwasser der Steinkohlen in Gasfabriken), indem man sie entweder direkt mit roher Chlorwasserstoffsäure sättigt, oder dadurch, daß man sie mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, das schwefelsaure Ammoniak durch Kochsalz zerlegt, und durch Abdampfen und Krystallisiren zuerst schwefelsaures Natron, dann den Salmiak gewinnt.



$$N^2H^8 . SO^4 : 2NaCl = 2NH^4Cl, Na^2SO^4$$

Schwefelsaures Ammoniak

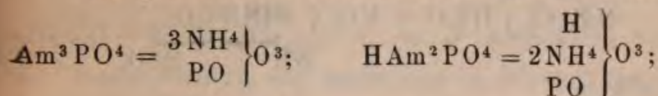
In jedem Fall muß das Salz sublimirt werden, wenn man es rein erhalten will. Salmiak findet sich auch als Sublimationsprodukt aus Laven, in Solfataren, und in den rohen Borsäurelaugen Toscanas. Er krystallisirt in den Formen des regulären Systems, bildet als Sublimat faserige

zähe Massen, verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Er schmeckt scharf, löst sich leicht in Wasser unter starker Abkühlung, und findet als Arzneimittel, in der Färberei u. s. w. Anwendung.

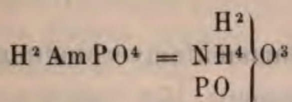
Schwefelsaures Ammoniak, Am^2SO^4, ist isomorph mit schwefelsaurem Kali.

Salpetersaures Ammoniak, $AmNO^3$, $= \left.\begin{matrix} NH^4 \\ NO^2 \end{matrix}\right\} O =$ $H^4N^2O^3$, zersetzt sich beim Erhitzen in Stickstoffoxydul und Wasser (S. 84).

Phosphorsaures Ammoniak. Die drei Salze

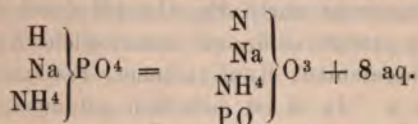


$$Am^3PO^4 = \left.\begin{matrix} 3NH^4 \\ PO \end{matrix}\right\} O^3; \qquad HAm^2PO^4 = \left.\begin{matrix} H \\ 2NH^4 \\ PO \end{matrix}\right\} O^3;$$



$$H^2AmPO^4 = \left.\begin{matrix} H^2 \\ NH^4 \\ PO \end{matrix}\right\} O^3$$

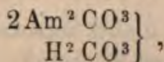
haben die Formen der entsprechenden Kalisalze. Löst man 1 Th. Chlorammonium und 6 Th. phosphorsaures Natron (HNa^2PO^4) in heifsem Wasser auf, so krystallisirt phosphorsaures Ammoniak-Natron (Phosphorsalz)



$$\left.\begin{matrix} H \\ Na \\ NH^4 \end{matrix}\right\} PO^4 = \left.\begin{matrix} N \\ Na \\ NH^4 \\ PO \end{matrix}\right\} O^3 + 8\,aq.$$

Dies Salz krystallisirt aus gefaultem Harn beim Abdampfen. Es liefert beim Erhitzen Wasser, Ammoniak und hinterläfst metaphosphorsaures Natron als ein klares Glas, welches bei Löthrohrversuchen gebraucht wird.

Kohlensaures Ammoniak. Destillirt man Thierstoffe, so sublimirt ein festes aber unreines kohlensaures Ammoniak. Rein erhält man es durch Sublimation von Salmiak mit Kreide (kohlensaurem Kalk). Es ist ein Sesquicarbonat,

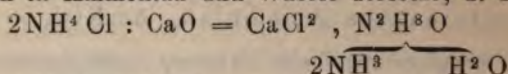


$$\left.\begin{matrix} 2Am^2CO^3 \\ H^2CO^3 \end{matrix}\right\},$$

und bildet eine weifse, leicht lösliche Salzmasse, die nach Ammoniak riecht, und sich allmälig in das Bicarbonat

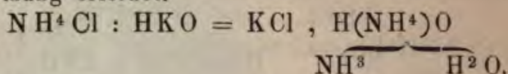
$HAmCO^3$ verwandelt, welches mit dem Kalibicarbonat isomorph ist.

Alle Ammoniumsalze werden durch die Oxyde und die Hydroxyde der Alkali- und Erdmetalle unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt. Die Oxyde bilden Ammoniumoxyd, welches sich in Ammoniak und Wasser zersetzt; z. B.



$$2NH^4Cl : CaO = CaCl^2 , \underbrace{N^2H^8O}_{2NH^3 \qquad H^2O}$$

Die Hydroxyde bilden Ammoniumhydroxyd, welches dieselbe Zersetzung erleidet.



$$NH^4Cl : HKO = KCl , \underbrace{H(NH^4)O}_{NH^3 \qquad H^2O.}$$

S. auch S. 75.

Metallammoniumverbindungen.

Wie schon angeführt, läſst sich 1 At. Wasserstoff im Ammonium durch 1 At. K. oder Na ersetzen; ebenso 2H in 2 Mol. durch 1 At. eines zweiwerthigen Metalls, z. B. Ba, Hg. Wichtiger als diese kaum bekannten Ammoniummoleküle selbst sind ihre Verbindungen. Man kennt solche, in welchen 2H des Ammoniums durch Hg, Cu, 4H durch Pt, Ir, Pd etc., 6H durch Co ersetzt sind, und nennt solche Ammoniummoleküle Qecksilberammon, Kupferammon, Platinammon, Kobaltammon u. s. w. Ja es ist mehrfach gelungen, durch Entziehen von Wasserstoff die betreffenden Amine darzustellen, d. h. diejenigen Körper, welche sich zu jenen Ammoniummolekülen verhalten wie NH^3 zu NH^4. Alle diese Verbindungen können hier nur angedeutet werden.

Quecksilberammonium. Setzt man Quecksilberchlorid zu Ammoniak, so entsteht ein weiſser Niederschlag, welcher unter dem Namen weiſser Präcipitat officinell ist. Dieser Körper ist Quecksilberammoniumchlorid, $N\begin{cases}H^2\\Hg\end{cases}\cdot Cl$; beim Erhitzen schmilzt er nicht, zersetzt sich aber in Quecksilberchlorür, Ammoniak und Stickstoff. Durch Kalilauge verwandelt er sich in gelbes Oxychlorid, wobei die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak frei wird. Ein analoges braunes

rjodid erhält man durch Kochen von Quecksilberjodid mit moniak. Bei der Einwirkung von überschüssigem Ammok auf Quecksilberchlorid bildet sich ein in der Hitze melzbarer weifser Präcipitat, welcher Quecksilberdiamniumchlorid ist, $N^2 \begin{cases} H^6 \\ Hg \end{cases} \cdot Cl^2$.

Die Einwirkung des gasförmigen Ammoniak auf gelbes ecksilberoxyd veranlafst die Entstehung verschiedener Verlungen. Bei 100—150° bildet sich ein brauner Körper, Hg³, Triquecksilberdiamin; bei niederer Temperatur Ausschlufs des Lichts gelbes Diquecksilberammomhydroxyd, $\left.\begin{matrix} H \\ NHg^2 \end{matrix}\right\} O + aq$, welches durch Erwärmen Wasser verliert, und schliefslich in Wasser und braunes ydrid, Diqueksilberammoniumoxyd, $(NHg^2)^2O$, ällt. Alle diese Körper detoniren beim Erhitzen und ben, zum Theil äufserst heftig.

Durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Kobaltsalze stehen rothe, und bei Luftzutritt durch Aufnahme von erstoff braune, rothe und gelbe Salze, welche ein Koltammonium enthalten.

Aus Platinchlorür und Ammoniak bildet sich ein grüner rper, welcher der Ausgangspunkt einer grofsen Reihe sehr sgezeichneter Platinammoniumverbindungen geworn ist.

Organische Verbindungen.

Die Pflanzen und die Thiere bestehen aus einzelnen chemischen Verbindungen, organischen Verbindungen, welche durch den Lebensprozeſs gebildet, und während desselben theilweise verändert und in neue Verbindungen verwandelt werden. Die wesentlichsten und wichtigsten dieser Verbindungen sind im lebenden Organismus von Wasser durchdrungen oder in Wasser aufgelöst, und haben eine eigenthümliche Struktur, welche in ihrer einfachsten Gestalt in der Zelle auftritt.

Die Untersuchung ihrer Struktur, ihrer Veränderungen und ihrer gegenseitigen Beziehungen und Funktionen im Organismus ist Gegenstand der Physiologie. Die Chemie untersucht die einzelnen, getrennt vom Organismus, lediglich auf ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften und insbesondere auf ihre Zusammensetzung.

Alle organischen Verbindungen enthalten Kohlenstoff, auſserdem Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor u. s. w., jedoch so, daſs das eine oder andere dieser Elemente fehlen kann, und nur der Kohlenstoff allen angehört.

Durch die Wirkung der Wärme und besonders durch Beandlung mit unorganischen Substanzen entstehen aus den rganischen Verbindungen zahllose Zersetzungs- und Umwandungsprodukte, an deren Bildung möglicherweise alle Elemente eilnehmen können. Die kohlenstoffhaltigen Verbindungen, elche auf diese Art aus organischen Verbindungen sich bilen, pflegt man diesen, den primären gegenüber, als sekunäre organische Verbindungen zu bezeichnen. Ihre Zahl ist hon jetzt aufserordentlich grofs und wächst noch fortwähnd, so dafs sie vorzugsweise der Gegenstand der Unterchungen der Chemiker sind.

Hiernach sind organische Verbindungen Kohlenstoffverindungen; organischer Natur sind sie nur zufolge ihres näeren oder entfernteren Ursprungs, und ihre Zusammenstelng in einem besonderen Gebiet, der organischen Chemie, t nicht nothwendig, wohl aber zweckmäfsig. Auf ihre cheische Natur finden die allgemeinen Gesetze und Theorieen ieselbe Anwendung, wie auf die unorganischen Verbindungen.

Von den primären, d. h. im lebenden Organismus gebilsten Verbindungen haben sich nicht wenige auch künstlich arstellen lassen. Dies gilt aber nicht von den wichtigen erbindungen des Thier- und Pflanzenkörpers, welche durch ine besondere Struktur ausgezeichnet sind.

Die Manchfaltigkeit der unorganischen Verbindungen beiht auf ihrer qualitativen Verschiedenheit. Für eine sehr rofse Zahl organischer Verbindungen sind die Elemente — ohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff — dieselben, ihre Verchiedenheit liegt also in den Verbindungsverhältnissen derelben. Hierdurch allein erklärt sich aber ihre grofse Manchltigkeit nicht. Dieselbe beruht vielmehr auf dem Vorhanensein zahlreicher zusammengesetzter, meist kohlenstoffaltiger Radikale in den organischen Verbindungen.

Die kohlenstoffhaltigen Radikale d. h. die Atomgruppen nnerhalb der Verbindungen verleihen der organischen Chemie hren besonderen Charakter. Sie sind in jeder Hinsicht den usammengesetzten Radikalen der unorganischen Chemie gleich, in- oder mehrwerthig, ja die letzteren sind aus ihnen gleicham erst entsprungen, denn die organische Chemie ist das ebiet, auf welchem die Frage nach der Constitution der Ver-

bindungen, d. h. nach ihren Radikalen, zuerst entstanden i und noch immer verfolgt wird.

Bei der grofsen Zahl der aus denselben Elementen - Kohlenstoff und Wasserstoff oder Kohlenstoff, Wasserstoff u Sauerstoff — bestehenden organischen Verbindungen spi die Isomerie, d. h. der Fall der relativ gleichen Zahl v Atomen bei ihnen eine wichtige Rolle*). So giebt es zal reiche Kohlenwasserstoffe, welche 1 At. Kohlenstoff geg 2 At. Wasserstoff enthalten, und ganz verschiedene Körp sind. Die Isomerie ist verschiedener Art. Bald ist die re tive und absolute Zahl der Elemtaratome dieselbe, also Mol. Gew. der Verbindungen das nämliche, aber die Ano nung der Atome, die Constitution ist verschieden (Metameri oder die Mol. Gew. sind verschieden (Polymerie), ja es k vorkommen, dafs bei relativ gleicher Zahl der Element atome die Mol. Gew. und die Constitution verschieden sind

Homologe Reihen. — Organische Verbindungen gleicher Constitution, welche sich in ihrer Zusammensetz blos dadurch unterscheiden, dafs ein und derselbe Kohl wasserstoff gleichsam hinzutritt, haben ähnliche Eigenscha und heifsen homologe. So bilden sich durch Hinzutreten CH^2 zwei homologe Reihen, die eine aus Alkoholen, die dere aus Säuren bestehend:

Alkoholreihe			Säurereihe
Methylalkohol	CH^4O	CH^2O^2	Ameisensäure
Aethylalkohol	C^2H^6O	$C^2H^4O^2$	Essigsäure
Propylalkohol	C^3H^8O	$C^3H^6O^2$	Propionsäure
Butylalkohol	$C^4H^{10}O$	$C^4H^8O^2$	Buttersäure
Amylalkohol	$C^5H^{12}O$	$C^5H^{10}O^2$	Valeriansäure

u. s. w.

Oder ganz allgemein



$$C^nH^{2n+2}O \qquad C^nH^{2n}O^2.$$

Die Aehnlichkeit der Eigenschaften spricht sich bei den G dern homologer Reihen unter anderen in der Siedepun differenz aus: Für jedes CH^2 mehr steigt der Siedepunkt nahe 19°.

---

*) Vgl. S. 18.

Siedepunkt von

Methylalkohol	65°	Ameisensäure	100°
Aethylalkohol	78	Essigsäure	119
Propylalkohol	79	Propionsäure	138
Butylalkohol	109	Buttersäure	157
Amylalkohol	135	Valeriansäure	175

Wie oben bemerkt, entsteht eine grofse Zahl organischer Verbindungen aus der Zersetzung von solchen unter den verschiedensten Umständen. Hier mögen nur einige der wichtigsten Zersetzungsweisen angedeutet werden.

Wirkung des Chlors. — Wird eine organische Verbindung mit Chlor behandelt, so wirkt in den meisten Fällen 1 Mol. = 2 At. Chlor, so dafs 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Chlor ersetzt und ein Mol. Chlorwasserstoff gebildet wird. Wirken n Mol. Chlor, so treten n At. Chlor an die Stelle von n At. Wasserstoff. Es entstehen Chlorsubstitutionsprodukte (Vgl. S. 34). Brom verhält sich wie Chlor.

Wirkt Chlor bei Gegenwart von Wasser, so kann dieses zersetzt und ein Oxydationsprodukt gebildet werden. Hierher gehört das Bleichen von Farbstoffen durch Chlor.

Wirkung der Salpetersäure. — In diesem Fall wird 1 At. Wasserstoff der organischen Verbindung durch das Radikal der Salpetersäure NO^2 (Stickstoffdioxyd) ersetzt, während sich Wasser bildet. So entstehen die Nitroverbindungen (Vgl. S. 81). Durch die Wirkung von 2 oder 3 Mol. Säure entstehen Di- und Trinitroverbindungen, welche $2NO^2$ oder $3NO^2$ enthalten.

In anderen Fällen wirkt Salpetersäure lediglich oxydirend; es wird dann das Radikal NO^2 zu NO reducirt, und das Produkt ist stickstofffrei. (Zucker giebt durch Kochen mit Salpetersäure Oxalsäure.)

Wirkung des Sauerstoffs. — Schon bei gewöhnlicher Temperatur werden manche organische Verbindungen durch Sauerstoff (atmosphärische Luft) oxydirt, wobei sich Kohlensäure entwickelt. Unter dem Einflufs der Wärme steigert sich die Energie des Sauerstoffs, und die organische Verbindung verbrennt zu Kohlensäure und Wasser (S. 118). An Stelle des freien Sauerstoffs dienen auch Oxyde (Kupferoxyd),

und dies ist die Grundlage der Analyse organischer Verbindungen (Elementaranalyse). Aktiver Sauerstoff (Ozon) wirkt oft sehr energisch; Platinschwamm und Platinmohr vermitteln ebenso die Oxydation organischer Verbindungen, selbst unter Licht- und Wärmeentwicklung.

Wirkung des Wasserstoffs. — Sie ist natürlich eine reducirende, erfolgt aber nur im Augenblick des Freiwerdens von Wasserstoff, also z. B. durch Behandlung organischer Körper mit Zink und Schwefelsäure, Kalium oder Natrium (als Amalgame angewandt) oder feinzertheiltem Zink und Wasser. Hierbei wird entweder Sauerstoff als Wasser abgeschieden, oder Wasserstoff in die Verbindung eingeführt, oder es tritt beides ein. Auch Schwefelwasserstoff hat dieselbe Wirkung, und der Schwefel scheidet sich dabei gewöhnlich ab.

Trockne Destillation. — Alle organischen Verbindungen, welche nicht flüchtig sind, werden durch Erhitzen bei Luftabschluſs zersetzt; es entstehen flüchtige Verbindungen, welche zum Theil ihren Gaszutand behalten (Kohlensäure, Wasserstoff, Grubengas und andere Kohlenwasserstoffe), zum Theil zu flüssigen Körpern sich verdichten, welche aus einer oder wenigen oder aus sehr vielen Verbindungen bestehen, wie die Destillationsprodukte des Holzes und der Steinkohle beweisen (S. 112). Unter ihnen befinden sich manche wissenschaftlich und technisch wichtige Stoffe: Essigsäure, Methylalkohol (Holzgeist), Benzol, Anilin, Paraffin u. s. w. Im Rückstand von der Destillation bleibt Kohle.

Fäulniſs und Gährung. — Sehr viele, namentlich aber stickstoffhaltige organische Verbindungen erleiden bei Gegenwart von Wasser und Luft eine Zersetzung, welche man Fäulniſs nennt. Sie erfolgt indessen nur bei Temperaturen zwischen 0 und 100°.

Es giebt gewisse Körper, Fermente genannt, welche eine organische (Zellen-) Struktur besitzen, und die Eigenschaft haben, die Auflösung gewisser organischer Verbindungen unter Bildung eigenthümlicher Produkte zu zersetzen. Diesen Vorgang nennt man Gährung. (Zuckerauflösungen werden durch Hefe zu Alkohol und Kohlensäure; dies ist die Grundlage der Gewinnung von Wein, Bier und Branntwein.) Auch für die Gährung sind bestimmte Temperaturen und bestimmte

Fermente für die einzelnen Körper nothwendig, und die Produkte je nach dem Wechsel beider verschieden.

Constitution der organischen Verbindungen. So abweichend auch die Vorstellungen über die Constitution organischer Verbindungen sein mögen, so stimmen doch alle darin überein, daſs eine bestimmte Lagerung der Elementaratome gegeneinander in jeder Verbindung stattfinde. Schon die täglich sich mehrende Zahl isomerer Körper zwingt zu bestimmten Vorstellungen über die Verschiedenheit ihres inneren Baues, ihrer Constitution.

In den Mol. einer Verbindung können Elementaratome unter sich vereinigt sein, oder Elementaratome mit Atomgruppen (zusammengesetzten Radikalen) von bestimmter Werthigkeit, oder endlich solche Gruppen unter sich. In den organischen Verbindungen, in welchen höchstens vier Elemente auftreten, werden die Radikale zunächst aus je zweien dieser Elemente bestehen. Es giebt also Radikale aus

H und C , H und N , H und O
aus O und C , O und N ; und
aus O und C .

Die wichtigsten Radikale sind die kohlenstoffhaltigen, also H und C, O und C, N und C.

Radikale aus Kohlenstoff und Wasserstoff.

Ein Atom Kohlenstoff verbindet sich, so viel wir wissen, mit nicht mehr als vier At. Wasserstoff (oder Chlor) oder den ihnen aequivalenten zwei At. Sauerstoff (Schwefel). Wir nennen den Kohlenstoff ein vierwerthiges Element, und die Verbindungen CH^4, CCl^4, CO^2, CS^2 gesättigte Verbindungen.

Der Kohlenwasserstoff CH^4 = Sumpfgas (Grubengas) dient daher gleichsam als Ausgangspunkt für die übrigen Kohlenwasserstoffe. Er verbindet sich nicht mit noch mehr Wasserstoff, aber leicht gelingt es, ihm ein oder mehre At. desselben zu entziehen und ihn dadurch in wasserstoffärmere oder kohlenstoffreichere Kohlenwasserstoffe zu verwandeln. Diese neuen Verbindungen, CH^3, CH^2, CH, nehmen ebenso leicht den fehlenden Wasserstoff wieder auf, um CH^4 wieder zu

bilden, als sie an Stelle dieses Wasserstoffs äquivalente Mengen eines anderen Elements, z. B. Chlor aufnehmen. Da in CH^3 ein At. H, in CH^2 zwei At. H, in CH drei At. H fehlen, und diese Kohlenwasserstoffe sich also leicht mit resp. einem, zwei oder drei At. H oder Cl sättigen, so sind sie ungesättigte Kohlenwasserstoffe oder Radikale, und zwar ist CH^3 ein einwerthiges, CH^2 ein zweiwerthiges, CH ein dreiwerthiges Radikal.

Demgemäfs liefse sich CH^4 betrachten als $CH^3.H$ oder $CH^2.H^2$ oder $CH.H^3$.

Die Verbindungen, welche durch Eintreten anderer Elemente oder Radikale in CH^4 entstehen, heifsen Substitutionsprodukte, Abkömmlinge oder Derivate des Sumpfgases.

Ist ein Atom H vertreten, so kann dies nur durch ein einwerthiges Element oder Radikal geschehen sein: durch Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas entsteht CH^3Cl (Methylchlorid). Ein zweiwerthiges Sauerstoffatom kann aber nur dann für das Wasserstoffatom eintreten, wenn es selbst durch 1 At. H in ein einwerthiges Radikal HO (Hydroxyl) verwandelt ist; dann bindet das Sauerstoffatom gleichzeitig dieses H Atom und das Radikal CH^3 (Methyl); wir erhalten

$\left.\begin{matrix}H\\CH^3\end{matrix}\right\} O = H-O-CH^3$ = Methylhydroxyd (Methylalkohol, Holzgeist), dessen Constitution anolog der des Wassers und der monohydrischen Basen oder Säuren ist.

Die Einwerthigkeit des Radikals CH^3 macht es fähig, selbst an die Stelle von 1 At. Wasserstoff zu treten. So sehen wir es im Ammoniak NH^3 diese Rolle spielen, und die Verbindung $N\left\{\begin{matrix}H^2\\CH^3\end{matrix}\right.$ = Methylamin bilden, welche ebensowohl ein Substitutionsprodukt von NH^3 als von CH^4 ist, indem NH^3 durch Verlust eines At. H ebenso zu einem einwerthigen Radikal NH^2 (Amid) wird, wie CH^4 zu CH^3.

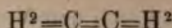
Endlich liegt der Gedanke nahe, dafs in CH^4 ein Atom H durch das Radikal CH^3 selbst ersetzt werden könne. Dadadurch entsteht die Verbindung $\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\} = CH^3-CH^3 = C^2H^6$, welche gleich CH^4 ein gesättigter Kohlenwasserstoff sein mufs.

Ganz ähnlich hat man sich den Vorgang zu denken, wenn zwei At. H in CH^4 entweder durch zwei einwerthige Atome oder durch ein zweiwerthiges Atom oder durch gleichwerthige Radikale ersetzt werden. Der Kohlenwasserstoff CH^2 (Methylen) ist also zweiwerthig; er kann deshalb ein Bichlorid $CH^2.Cl^2$, ein Oxyd $CH^2.O$ liefern, und im Ammoniak kann er zwei At. H vertreten, $N\left\{\begin{matrix}H\\CH^2\end{matrix}\right.$, aber eben sowohl kann er selbst an Stelle jener 2 At. H in CH^4 treten, $\left\{\begin{matrix}CH^2\\CH^2\end{matrix}\right\} = C^2H^4$. Auch diese Verbindung muſs ein gesättigter Kohlenwasserstoff sein.

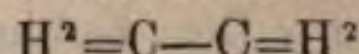
Treten aus CH^4 drei At. H aus, so verhält sich der Rest CH (Formyl) wie ein dreiwerthiges Radikal, bildet also Substitutionsprodukte $CH.Cl^3$ (Chloroform) und $CH.ClO$. Er ist daher auch fähig, 3 At. H im Ammoniak zu vertreten, oder N.CH zu bilden. Und wenn die 3H des CH^4 durch CH selbst ersetzt werden, so haben wir $\left\{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\} = C^2H^2$, ebenfalls einen gesättigten Kohlenwasserstoff.

Schon hier aber stöſst man auf nothwendig vorhandene Isomerieen. Ein Mol. C^2H^4, welches aus einer Verkettung der beiden zweiwerthigen Gruppen CH^2 besteht, könnte ebenso wenig noch Wasserstoff aufnehmen, als C^2H^6 oder CH^4 dies vermögen. Und doch stellt die Verbindung C^2H^4 in vielen Fällen ein zweiwerthiges Radikal (Aethylen) dar. Man kann sich vorstellen, daſs dies Folge einer Isomerie sei, daſs aus CH^4 3 At. Wasserstoff ausgetreten, aber nur eins davon durch CH^3 (Methyl) ersetzt sei, $C\left\{\begin{matrix}H\\CH^3\\:\end{matrix}\right. = (CH)''\!-\!CH^3$; der Körper (Formyl-Methyl) muſs dann zweiwerthig sein, d. h. das Bestreben haben, die vorhandene Lücke durch 2H, 2Cl oder NH^2, oder O etc. auszufüllen.

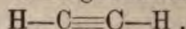
Viele stellen sich die Sache so vor, daſs sie in derartigen Körpern nicht geschlossene Atomgruppen (Radikale), sondern eine direkte Verkettung der Elementaratome erblicken, und im vorliegenden Fall die Isomerie aus einer ungleichen gegenseitigen Bindung der beiden Kohlenstoffatome erklären. Sind beide durch 2 V. E. gebunden,



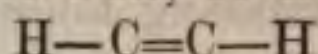
so ist die Verbindung gesättigt; sind beide aber nur durch eine V. E. gebunden, so ist sie ein zweiwerthiges Radikal



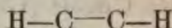
Ebenso ist der Kohlenwasserstoff C^2H^2 nicht nothwendig immer ein gesättigter. Er ist es nur dann, wenn die beiden C-Atome mit je drei V. E. gebunden sind.



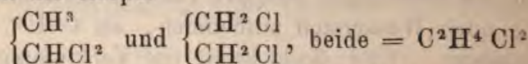
Ist dies mit zweien der Fall, so ist er zweiwerthig,



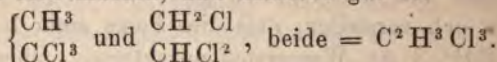
und sind sie durch eine V. E. gebunden, so ist er selbst vierwerthig.



Tritt schon bei C^2H^2 und C^2H^4 die Möglichkeit einer Isomerie ein, so zeigt sie sich noch deutlicher bei der gesättigten Verbindung $C^2H^6 = (H^3C)-(CH^3)$ hinsichtlich ihrer Substitutionsprodukte. Denn während beim Ersatz von 1 At. H z. B. durch Cl das Produkt $H^2ClC-CH^3 = H^3C-CClH^2$ ist, werden die Körper



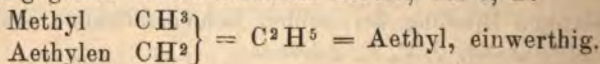
verschieden sein müssen, und dasselbe gilt für

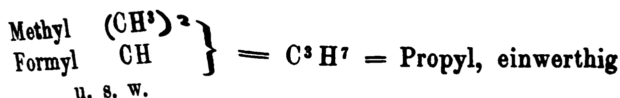


Solche Körper müssen sich gegen Reagentien verschieden verhalten.

Mit zunehmender Complication wächst auch die Zahl der möglichen Isomeren, und es ist jetzt eine wichtige Aufgabe, dieselben nach ihrem Verhalten zu unterscheiden und eine zur Zeit genügende Vorstellung von ihrer Constitution zu gewinnen.

Die ein-, zwei und dreiwerthigen Radikale CH^3, CH^2, CH sind offenbar sehr verbreitet. Aus ihrer Aneinanderlagerung gehen andere Radikale hervor, wie z, B.





Methyl $(CH^3)^2$ } = C^3H^7 = Propyl, einwerthig
Formyl CH
u. s. w.

Die wichtigsten Kohlenwasserstoffreihen sind:

I. C^nH^{2n+2}, deren Glieder sämmtlich vom Sumpfgas
I^4 sich ableiten, und gesättigt sind. Sie finden sich unter
a Produkten der trocknen Destillation, im Steinöl etc.; sie
rden ferner durch Erhitzen der Alkalisalze von Säuren er-
lten, welche der nächstfolgenden Gruppe angehören (z. B.
I^4 aus essigsaurem, C^2H^6 aus propionsaurem Salz etc.)
zeichnen sich durch schwerere Angreifbarkeit durch Rea-
ntien aus.

II. C^nH^{2n+1} sind einwerthige, für sich nicht darstell-
re Radikale (Alkoholradikale).

III. C^nH^{2n} sind zweiwertbige Radikale (Alkoholradikale).
bilden sich bei der trocknen Destillation, ferner aus mono-
drischen Alkoholen durch wasserentziehende Körper. Sie
rden durch 2 At. eines einwerthigen Elements, 2H oder
l, oder durch HCl in Verbindungen der Reihe I verwandelt.

IV. C^nH^{2n-2}. Sie nehmen ihren Ausgangspunkt in
H^2 (Acetylen), und setzen sich fort in C^3H^4 (Allylen) u. s. w.

V. C^nH^{2n-4}, welche die grofse Gruppe der Terpene
l Camphene $C^{10}H^{16}$ enthalten.

VI. C^nH^{2n-6}, die Kohlenwasserstoffe der aromatischen
bindungen: C^4H^2, C^6H^6 (Benzol), C^8H^{10} (Xylol) u. s. w

Radikale aus Stickstoff und Wasserstoff.

Was CH^4 unter den Wasserstoffverbindungen des Kohlen-
, ist NH^3 = Ammoniak unter denen des Stickstoffs, wel-
demnach dreiwerthig ist. Dennoch besteht ein wesent-
Unterschied zwischen beiden. Ammoniak geht durch
ihme von noch einem At. H in ein einwerthiges Radikal,
onium = NH^4 über, was nur dadurch geschehen kann,
las Stickstoffatom hier fünfwerthig wirkt. Das Ammonium
vielfach in organische Verbindungen ein und verhält sich
in stark elektropositives Element (Metall) z. B. Kalium.
ber auch durch Entziehung von Wasserstoff entstehen
em Ammoniak Radikale, das einwerthige NH^2 = Amid,

und das zweiwerthige NH = Imid, welche in dieser Funktion in den Ammoniakderivaten auftreten.

Anderweitige Radikale.

Aus dem Wasser H^2O als gesättigte Verbindung entspringt das einwerthige Radikal HO = Hydroxyl, welches natürlich für sich ebensowenig wie NH^2 bekannt ist.

Dem zweiwerthigen CH^2 (Methylen) entspricht das gleichfalls zweiwerthige Kohlensäureradikal CO = Carbonyl, und dem gleichwerthigen C^2H^4 (Aethylen) das zweiwerthige C^2O^2 $= \left\{\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\}$ = Dicarbonyl, das Radikal der Oxalsäure.

Das einwerthige Radikal der Salpetersäure NO^2 = Nitrodioxyl ist ein integrirender Theil der Nitroverbindungen.

Stickstoff und Kohlensteff endlich bilden das einwerthige elektronegative Radikal Cyan = NC.

Klassification und Gruppirung der organischen Verbindungen. — Für jetzt ist eine durchgreifende systematische Anorduung noch nicht möglich, weil man von vielen und wichtigen Verbindungen nur die empirische Zusammensetzung, bisweilen sogar diese noch nicht sicher, kennt. Dagegen läfst sich nicht leugnen, dafs hinsichtlich anderer unsere Kenntnisse so weit gediehen sind, dafs man sich eine Vorstellung über ihre Constitution machen und die Beziehungen der einzelnen zu einander feststellen kann. Die Alkohole, ein grofser Theil der Säuren und der Basen und die aromatischen Körper sind das Gebiet, auf welchem wir ebenso einer Fülle von Thatsachen wie auch einer Reihe von Gesetzen und theoretischen Anschauungen begegnen, welche den Fortschritt der Chemie in der neueren Zeit in ausgezeichneter Weise bekunden.

I. Cyanverbindungen.

Das Cyan ist ein einwerthiges Radikal, CN, dessen Darstellung und Eigenschaften bereits (S. 115) beschrieben sind.

Cyanwasserstoff.



$HCy = HCN.$

Durch Erwärmen von Cyanquecksilber in einem Strom trockneten Chlorwasserstoffs und Verdichtung der Dämpfe rmittelst einer Kältemischung erhält man die reine wasserɔie Cyanwasserstoffsäure.



$$HgCy^2 \;:\; 2HCl \;=\; 2HCy \;;\; HgCl^2.$$

Quecksilberchlorid.

Eine farblose Flüssigkeit von starkem Bittermandelgeruch. ır V. G. ist 0,697; sie erstarrt bei —15° und siedet schon ɔi 26°,5. Beim Aufbewahren zersetzt sie sich freiwillig, biseilen unter Explosion.

Eine verdünnte Säure oder eine Auflösung in Wasser ird durch Destillation von Kaliumeisencyanür mit verdünnır Schwefelsäure erhalten. Auch diese zersetzt sich mit der eit und färbt sich braun.

Die Cyanwasserstoffsäure, gewöhnlich Blausäure (wegen hrer Bildung aus Berlinerblau) genannt, gehört zu den hefigsten, fast augenblicklich tödtenden Giften. Ihre Gegenwart rkennt man durch den Geruch und dadurch, dafs die Flüssigeit, mit Kalilauge, dann mit einem Gemisch von einem isenoxydul- und Oxydsalz, zuletzt mit Chlorwasserstoffsäure ersetzt, einen blauen Niederschlag von Eisencyanürcyanid Berlinerblau) liefert.

Cyanüre und Cyanide.

Aus der gegenseitigen Wirkung der monohydrischen Cyanwasserstoffsäure und der Basen entstehen Cyanüre (Cyanıetalle) in ganz gleicher Art, wie Chlorverbindungen aus Chlorwasserstoffsäure. Die Cyanüre gehören also zu den Haoidsalzen und sind $\overset{\prime}{R}Cy$ oder $\overset{\prime\prime}{R}Cy^2$. Aus hexahydrischen Basen gehen die Cyanide $\mathbf{R}Cy^6$ hervor.

Neuere Erfahrungen haben gezeigt, dafs es zwei isomere Reihen von Cyanverbindungen giebt, welche bei den Cyanüren ler Alkoholradikale etc., bei der Cyansäure und der Sulfocyansäure (Schwefelcyanwasserstoffsäure) und deren Aethern

besonders hervortreten. Für die metallischen Cyanüre fe
es in dieser Hinsicht noch an Erfahrungen.

Cyankalium, KCy. Wird gewöhnlich durch Zusamm
schmelzen von Kaliumeisencyanür (Blutlaugensalz) mit kohl
saurem Kali dargestellt. Ein weifses schmelzbares Salz,
ches für sich im Glühen nicht zersetzt wird. Löst sich
Wasser sehr leicht auf; aus dieser Auflösung entwickelt
Säure Cyanwasserstoffsäure, und schon die Kohlensäure
Luft hat diese Wirkung, weshalb das Salz nach jener ri
und sehr giftig wirkt.

Das Cyankalium wird in der Photographie zum Auf
der auf den Platten befindlichen Haloidsalze des Silbers
nutzt. Ferner dient es zur Darstellung von Gold-, Si
und Kupferauflösungen, welche man zur galvanischen Ve
dung u. s. w. verwendet.

Cyansilber, AgCy. Fällt aus Silbersalzen durch C
wasserstoffsäure, und gleicht dem Chlorsilber in hohem G
Aus einer Auflösung in Cyankalium krystallisirt ein Do
salz oder eine isomorphe Mischung $KAgCy^2 = \begin{cases} KCy \\ AgCy \end{cases}$ i
gulären Oktaedern. Die Auflösung dient zum galvani
Versilbern.

Cyanquecksilber, $HgCy^2$. Durch Auflösen von Q
silberoxyd in Cyanwasserstoffsäure, krystallisirt viergli
löst sich in 8 Th. Wasser auf, wird von Chlorwasse
(S. 245) und von Schwefelwasserstoff zersetzt, und zerfä
der Hitze in Cyan und Quecksilber (S. 116). Es wirkt äu
giftig, und bildet ein in regulären Oktaedern krystallisir
Doppelsalz $K^2HgCy^4 = \begin{cases} 2KCy \\ HgCy^2. \end{cases}$

Die Cyanüre von Zink, Kadmium, Kupfer, Nickel,
Platin, Palladium bilden mit Cyankalium gleichfalls D
cyanüre. Am wichtigsten sind aber die Cyanüre und D
cyanüre des Eisens.

Cyaneisen. Das dem Eisenchlorür oder Oxydul
sprechende Eisencyanür, $FeCy^2$, ist ein weifser oder
gelber Körper, der beim Erhitzen des Wasserstoff- oder
moniumeisencyanürs zurückbleibt.

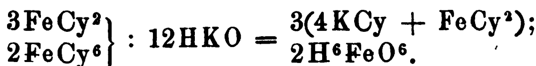
Eisencyanürcyanid $= \begin{cases} 3\,FeCy^2 \\ 2\,Fe\,Cy^6 \end{cases}$ oder Berlinerblau on Diesbach 1704 in Berlin entdeckt) bildet sich durch ərmischen der Auflösungen von Kaliumeisencyanür und einem senoxydsalze, z. B. Eisenchlorid als dunkelblauer Niederschlag:

$$3(4KCy + FeCy^2) : 2FeCl^6 = Fe^3Fe^2Cy^{18} \; ; \; 12KCl.$$

Es ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, nur Oxalsäure löst es sich zu einer blauen Flüssigkeit auf. Im fttrocknen Zustande enthält es 18 Mol. Wasser und wird i 250° wasserfrei. Bei Luftausschlufs geglüht, liefert das ısserfreie Berlinerblau einen schwarzen an der Luft verimmenden Rückstand, welcher Eisen, Kohlenstoff und Stickoff enthält.

Gewöhnlich enthält das Berlinerblau eine kleine Menge ıliumeisencyanür, namentlich dann, wenn dieses Salz bei iner Fällumg im Ueberschufs vorhanden ist. Es liefert dann it Wasser eine blaue Flüssigkeit (lösliches Berlinerblau).

Durch die Auflösungen starker Basen, z. B. durch Kaliuge, wird das Berlinerblau zersetzt; die gelbe Flüssigkeit thält Kaliumeisencyanür, während sich braunes Eisenhydryd abscheidet:



$$\begin{rcases} 3FeCy^2 \\ 2FeCy^6 \end{rcases} : 12HKO = \begin{matrix} 3(4KCy + FeCy^2); \\ 2H^6FeO^6. \end{matrix}$$

Es giebt noch ein anderes Berlinerblau, gewöhnlich Turnall's Blau genannt, $= \begin{cases} 3\,FeCy^2 \\ \;\;FeCy^6 \end{cases}$, ein dunkelblauer Niederhlag beim Vermischen von Kaliumeisencyanid mit einem senoxydulsalze, z. B. Eisenchlorür:



$$6KCy + FeCy^6 : 3FeCl^2 = \begin{cases} 3FeCy^2 \\ \;\;FeCy^6 \end{cases} ; \; 6KCl.$$

Es enthält lufttrocken 12 Mol. Wasser und gleicht im əbrigen dem vorhergehenden in jeder Beziehung.

Eisencyanid, $FeCy^6$, ist löslich, und bildet eine gelbaune Flüssigkeit.

Kaliumeisencyanür, $\begin{cases} 4KCy \\ \;\;FeCy^2 \end{cases}$, bildet mit 3 Mol. asser gelbe zwei- und eingliedrige Krystalle, löst icht in Wasser auf, wird bei 100° wasserfrei und weifs rsetzt sich in der Glühhitze so, dafs Cyankalium un

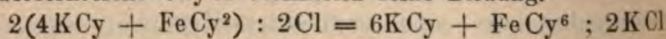
schwarzes, 1 At. Eisen gegen 2 At. Kohlenstoff enthaltendes Gemenge zurückbleibt.

Säuren zersetzen das Salz bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht, wenigstens nicht sichtbar. In der Wärme zerlegt verdünnte Schwefelsäure das Cyankalium nnd Eisencyanür scheidet sich, verbunden mit einer gewissen Menge Cyankalium, ab, ist anfangs weifs, wird aber allmälig immer dunkler blau*), dabei entwickelt sich Cyanwasserstoffsäure. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt beim Erhitzen viel Kohlenoxydgas.

Das Kaliumeisencyanür wird im Grofsen aus Abfällen thierischer Substanzen, wie Leder, Horn, Blut oder der stickstoffhaltigen Kohle derselben durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali (Potasche) in eisernen Kesseln dargestellt, und heifst deshalb in der Technik „Blutlaugensalz“. Die Schmelze enthält Cyankalium, welches beim Auslaugen durch Eisen, Eisenoxydoxydul und Schwefeleisen in Kaliumeisencyanür sich verwandelt. Es dient in der Färberei, zur Darstellung des Berlinerblaus und anderer Farben. Seine Auflösung fällt viele Metallsalze, oft mit ausgezeichneter Farbe. Wie schon angeführt, giebt es mit Eisenoxydulsalzen einen hellblauen, mit Eisenoxydsalzen einen dunkelblauen Niederschlag (Berlinerblau).

Wasserstoffeisencyanür, $\left.\begin{matrix} 4\,HCy \\ FeCy^2 \end{matrix}\right\}$, scheidet sich aus der Auflösung von Kaliumeisencyanür durch Chlorwasserstoffsäure und Aether in weifsen Blättchen ab, welche leicht löslich sind, sauer reagiren, mit den Basen Doppelcyanüre bilden, aber an der Luft blau werden; bei vorsichtigem Erhitzen zerlegt es sich in Cyanwasserstoffsäure und Eisencyanür; dieselbe Zersetzung tritt beim Kocheu der Auflösung ein.

Kaliumeisencyanid, $\left\{\begin{matrix} 6\,KCy \\ FeCy^6 \end{matrix}\right.$, entsteht, wenn man in eine Auflösung des Kaliumeisencyanürs so lange Chlor leitet, bis sie eine Eisenoxydlösung nicht mehr blau fällt. Viel bequemer ist die Anwendung von Brom. Auch Ozon und sauerstoffreiche Oxyde vermitteln seine Bildung.



$$2(4KCy + FeCy^2) : 2Cl = 6KCy + FeCy^6 \; ; \; 2KCl$$

*) Ein ähnlicher Körper ist der hellblaue Niederschlag, welchen das Salz in Eisenoxydulsalzen erzeugt.

s krystallisirt aus der braungelben Auflösung in schönen roien zwei- und eingliedrigen Krystallen (deshalb auch rothes lutlaugensalz im Gegensatz zum gelben). Mit Eisenoxydulilzen giebt es einen dunkelblauen Niederschlag (Turnbull's lau), mit Eisenoxydsalzen keine Fällung. Auch mit vielen nderen Metallsalzen bringt es farbige Niederschläge hervor. chwefelwasserstoff und andere reducirend wirkende Körper erwandeln es, namentlich bei Gegenwart von Alkali, in aliumeisencyanür, weshalb solche Mischungen sehr kräftig cydirend auf viele Körper wirken.

Die entsprechende Wasserstoffverbindung ist hellbraun.

Die Kaliumdoppelcyanide von Chrom, Mangan, Koalt (Iridium und Rhodium) haben die Form und Zusammentzung des Kaliumeisencyanids.

Nitroprussidverbindungen. Durch Behandlung von aliumeisencyanür mit Salpetersäure in der Wärme, Entferung des salpetersauren Kalis durch Krystallisiren, und Sätgen der sauren Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron erhält an Nitroprufsidnatrium, $Na^2FeCy^5NO+2aq$ in schön rothen zweigliedrigen Krystallen, welche mit Metallsalzen iederschläge, mit den Schwefelalkalien intensiv rothe oder olette Färbungen geben.

Aus den Auflösungen der Doppelcyanüre von Eisen, Koalt u. s. w. wird durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelalalien nichts gefällt; andere werden langsam und unvollständig zersetzt, noch andere werden hingegen vollständig gefällt. er Grund dieses Verhaltens ist der, dafs sich die Schwefeletalle von Eisen etc. in Cyankalium auflösen, wobei Cyansen (mit Cyankalium sich verbindend) und Schwefelkalium ntstehen.

Chlorcyan.

Es giebt drei isomere (polymere) Verbindungen von Cyan id Chlor, eine gasförmige CyCl, eine flüssige Cy^2Cl^2, id eine feste Cy^3Cl^3.

Gasförmiges Chlorcyan entsteht aus Chlor und Cyan-

wasserstoffsäure oder Cyanquecksilber, besitzt einen starken Geruch, reizt die Augen zu Thränen, wird in der Kälte fest, schmilzt bei -15^{0} und siedet schon bei -12^{0}. Es löst sich in Wasser und noch viel mehr in Alkohol auf.

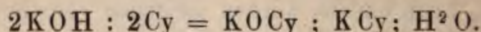
Flüssiges Chlorcyan bildet sich neben jenem in der Kälte, oder wenn man bei 0^{0} Chlor in Cyanwasserstoffsäure leitet und die dabei entstehende flüssige Verbindung $\left\{\begin{matrix} HCy \\ Cy^{2}Cl^{2} \end{matrix}\right.$ durch Quecksilberoxyd zersetzt. Stark riechende Flüssigkeit, unter 0^{0} erstarrend, bei $15^{0},_{5}$ siedend, wenig löslich in Wasser.

Festes Chlorcyan erhält man durch die Einwirkung von Chlor auf wasserfreie Cyanwasserstoffsäure. im Sonnenlicht; auch scheidet es sich aus dem flüssigen CyCl beim Aufbewahren in Krystallen ab. Schmilzt bei 140^{0} und siedet bei 190^{0}.

Mit einer Auflösung von Kaliumhydroxyd behandelt, giebt das Chlorcyan Chlorkalium, und das CyCl cyansaures Kali, das $Cy^{3}Cl^{3}$ aber cyanursaures Kali.

Cyansäure.

Cyan verhält sich gegen die Auflösungen starker Basen, z. B. Kali, analog dem Chlor, Brom und Jod; es entsteht ein Haloidsalz, Cyankalium, und ein Oxysalz, cyansaures Kali:



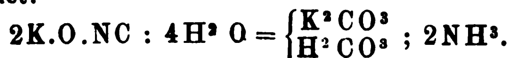
$$2KOH : 2Cy = KOCy \; ; \; KCy ; \; H^{2}O.$$

Allein das cyansaure Kali erleidet eine Zersetzung durch das Wasser, so daſs es auf diese Art nicht darstellbar ist.

Cyansäure, HOCy, erhält man durch Erhitzen von trockener Cyanursäure, $H^{3}O^{3}Cy^{3}$, welche dabei 3 Mol. HOCy liefert. Farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit, welche sich nur in Kältemischungen erhält, weil sie bei Temperaturen über 0^{0} sich mit Heftigkeit, selbst einer Art von Explosion, in einen festen isomeren Körper, Cyamelid, verwandelt.

Cyansaures Kali, KOCy. Schmilzt man Cyankalium mit Bleioxyd oder Mennige, so wird es unter Reduktion von Blei zu cyansaurem Kali. Es kann aus Alkohol krystallisirt

arden, schmilzt unzersetzt, wird durch reducirende Körper Vasserstoff, Kohle, Eisen) zu Cyankalium, löst sich leicht in asser, wobei es aber Ammoniak und zweifachkohlensaures ali bildet:



$$2K.O.NC : 4H^2O = \begin{cases} K^2CO^3 \\ H^2CO^3 \end{cases} ; 2NH^3.$$

Cyansaures Ammoniak ist isomer mit Harnstoff. S. dien.

Nach neueren Erfahrungen scheint eine Isocyansäure existiren. Ihr Kalisalz soll aus Jodcyan und Kalilauge erlten werden.

Cyanursäure.

Die Cyanursäure verhält sich zur Cyansäure wie Cy^3Cl^3 . CyCl, d. h. beide sind polymer, die Cyanursäure ist $^3O^3Cy^3$.

Man erhält sie durch Erhitzen von Harnstoff, welcher in yanursäure und Ammoniak zerfällt, oder aus dem festen y^3Cl^3 durch Wasser. Sie bildet mit 2aq zwei- und eingliedge Krystalle, schiefst aber aus Säuren wasserfrei an. Sie t in Wasser etwas schwerlöslich, wird von Säuren kaum ersetzt und liefert beim Erhitzen Cyansäure (S. 250).

Sie ist eine trihydrische Säure. Setzt man zu einer uflösung von cyansaurem Kali Essigsäure, so fällt saures yanursaures Kali, $KH^2O^3Cy^3$, krystallinisch nieder.

Schwefelcyanverbindungen.

Durch Schmelzen von wasserfreiem Kaliumeisencyanür it kohlensaurem Kali und Schwefel und Ausziehen mit ifsem wässrigem Alkohol erhält man Schwefelcyankaum (Rhodankalium), KCyS, ein krystallisirendes Salz, weles leicht löslich ist und dabei eine sehr starke Temperaturniedrigung bewirkt. Es dient als Reagens für Eisenoxydlze, mit welchen es eine intensiv rothe Flüssigkeit bildet

Mit einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd det es einen weifsen Niederschlag = $HgCy^2S^2$, welcher

beim Erhitzen sich stark aufbläht und eine gelbgraue wurmförmige Masse hinterläſst (Pharaoschlange).

Durch Zersetzung des Quecksilbersalzes mittelst Schwefelwasserstoffgas erhält man Schwefelcyanwasserstoffsäure oder Sulfocyansäure, HCyS, eine farblose, wie Essigsäure riechende Flüssigkeit, welche bei —12°,5 erstarrt, sich aber rasch zersetzt. Auch die Auflösung in Wasser ist nicht beständig. Unter den Zersetzungsprodukten tritt neben Kohlensäure, Ammoniak, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff ein gelber Körper, Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure, $H^2 Cy^2 S^3$, auf.

Wird diese letztere mit einer alkoholischen Kalilauge behandelt, so soll sich ein Schwefelcyankalium von der Zusammensetzung des gewöhnlichen, jedoch von anderen Eigenschaften bilden. Man hat es Isosulfocyankalium genannt Seine Auflösung soll Eisenoxydsalze braun färben, Silbersalze gelb und Quecksilberchlorid weiſs fällen. Die wässerige Lösung wird beim Verdampfen theilweise, das feste Salz durch Schmelzen gänzlich in das gewöhnliche Salz verwandelt.

S. weiterhin Schwefelcyanäthyl und Senföle.

Knallsäure. Fulminursäure.

An die Cyanverbindungen reihen sich zwei Säuren an, deren Salze durch explosive Eigenschaften sich auszeichnen.

Fügt man zu einer sauren Auflösung von Quecksilber in Salpetersäure Alkohol, so erhitzt sich die Mischung, entwickelt Dämpfe von salpetrigsaurem Aethyl und läſst ein weiſses krystallinisches Pulver, Knallquecksilber, fallen. Es ist in Wasser schwer löslich, verpufft beim Erhitzen und detonirt durch einen Stoſs oder Schlag mit Heftigkeit. Da es das Zündmaterial für Gewehre u. s. w. ausmacht, so wird es im Groſsen dargestellt.

Auf gleiche Art wird ein Knallsilber erhalten.

Man bezeichnet diese Körper als knallsaure Salze. Die Quecksilberverbindung ist $Hg^2 C^2 N^2 O^2 + aq$, allein das Quecksilber läſst sich nicht durch Wasserstoff ohne Zersetzung des Ganzen austauschen. Die Knallsäure ist daher unbekannt. Man nimmt aber an, daſs der Körper $H^2 C^2 N^2 O^2$ ein Cyan-

ꝛthyl (Acetonitril) sei, in welchem 1 At. H durch NO^2 ertzt ist, also Nitrocyanmethyl oder Nitroacetonnitril:

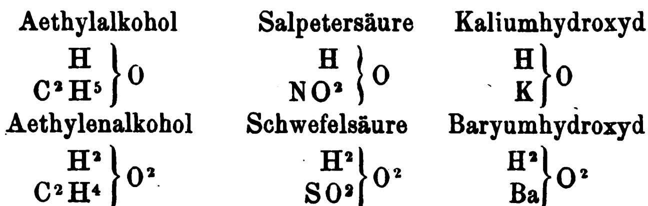


Kocht man Knallquecksilber mit der Auflösung von Chlorımonium, so scheidet sich ein gelbes Quecksilberammoniumychlorid ab, und es entsteht fulminursaures Ammoniak, s dem man das Bleisalz und aus diesem mittelst Schwefelısserstoff die Fulminursäure darstellt. Dieselbe ist in asser löslich, krystallisirbar, mit der Cyanursäure isomer, doch monohydrisch; ihr Kalisalz z. B. ist $KH^2O^3C^3N^3$. ieses und die übrigen Salze krystallisiren sehr gut, und verıffen beim Erhitzen, gleich der Säure selbst. Die Fulminurure ist gleichsam eine Verbindung von Cyansäure und nallsäure.

II. Gruppe der Alkohole und Säuren.

Der bei der Gährung von Zucker entstehende Aethyl-Alohol hat seinen Namen einer grofsen und wichtigen Reihe on Körpern gegeben, welche man nach Art der mono- oder olyhydrischen Basen oder Säuren constituirt betrachtet.

Z. B.



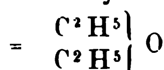
Die Kohlenwasserstoffe, C^2H^5 = Aethyl, C^2H^4 = Aethyn heifsen Alkoholradikale.

Die monohydrischen Alkohole enthalten ein einwerıiges Radikal, die dihydrischen ein zweiwerthiges; ir werden auch Beispiele von tri- und tetrahydrischen Al›holen kennen lernen

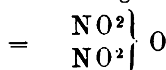
Tritt aus einem Alkohol der Wasserstoff als Wasser au

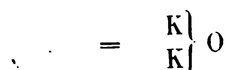
...uride heifsen Aether.
... Säuren, sind auch bei
... Mol. für diesen Fall nö-

Aethyläther



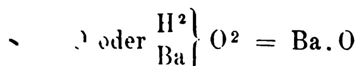
...ridbildungen:



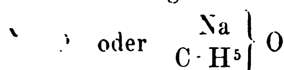


... Aethylenoxyd





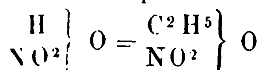
... Alkohole ist ersetzbar durch Kalium
... Verbindungen



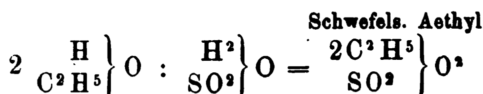
... Hiernach verhalten sich die Al-
...en: ihr Radikal verhält sich gegen
...ektronegativ, allein die Alkoholate be-
...aften von Salzen.

... Alkohole ist aber viel leichter er-
...adikal. Wird ein Alkohol mit einer
... der Vorgang wie bei der Einwirkung
... Säure: es entsteht neben Wasser eine
... Verbindung, welche ein zusam-
...heifst. Z. B.

Salpeters. Aethyl

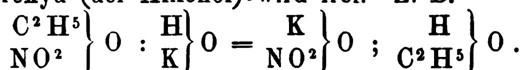


Schwefels. Aethyl



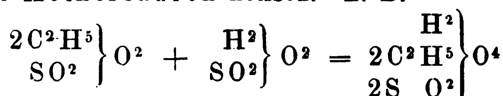
$$2\left.\begin{matrix}H\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O : \left.\begin{matrix}H^2\\SO^2\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}2C^2H^5\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2$$

Hiernach würden sich die Alkohole wie Basen verhalten. dessen reagiren sie nicht alkalisch; die neuen Verbindun-n lassen sie nicht geradezu den Salzen vergleichen, allein eich diesen werden sie durch starke Basen zersetzt, und s Hydroxyd (der Alkohol) wird frei. Z. B.



$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\NO^2\end{matrix}\right\}O : \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\NO^2\end{matrix}\right\}O ; \left.\begin{matrix}H\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O.$$

Gleich den normalen Salzen verbinden sich die zusammengesetzten Aether mit den Säuren selbst zu sauren Salzen, elche hier Aethersäuren heifsen. Z. B.



$$\left.\begin{matrix}2C^2H^5\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H^2\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}H^2\\2C^2H^5\\2S\ O^2\end{matrix}\right\}O^4$$

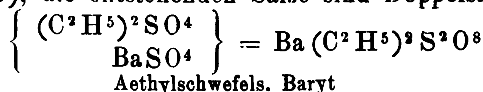
: Aethylschwefelsäure (zweifach schwefelsaures Aethyl). Und benso, wie man statt



$$\left\{\begin{matrix}K^2SO^4\\H^2SO^4\end{matrix}\right\} \text{ häufig } HKSO^4$$

chreibt, so auch hier $H(C^2H^5)SO^4$.

Die Aethersäuren reagiren sauer und neutralisiren Basen Carbonate); die entstehenden Salze sind Doppelsalze, z. B.



$$\left\{\begin{matrix}(C^2H^5)^2SO^4\\BaSO^4\end{matrix}\right\} = Ba(C^2H^5)^2S^2O^8$$

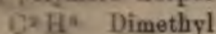
Aethylschwefels. Baryt

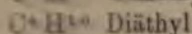
Diese Doppelsalze sind leicht löslich, auch wenn der eine Bestandtheil (z. B. hier $BaSO^4$) für sich dies nicht ist.

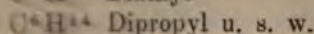
Die Alkoholradikale (Aetherradikale) sind Kohlenwasserstoffe; die der monohydrischen Alkohole sind, wie schon gesagt, einwerthig, die der dihydrischen zweiwerthig. Sie bilden zwei homologe Reihen:

	Einwerthige C^nH^{2n+1}		Zweiwerthige C^nH^{2n}	
Z. B.				
	CH^3	Methyl	CH^2	Methylen
	C^2H^5	Aethyl	C^2H^4	Aethylen
	C^3H^7	Propyl	C^3H^6	Propylen
	C^4H^9	Butyl	C^4H^8	Butylen
	C^5H^{11}	Amyl	C^5H^{10}	Amylen.
u. s. w.				

Gleich den einwerthigen Elementen treten die einwertl
gen Alkoholradikale nicht frei auf; bei ihrer Abscheidu
erhält man polymere Körper von doppeltem Mol. G.; z. B.

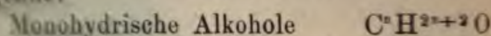

C^2H^6 Dimethyl

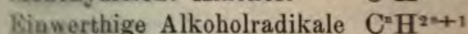

C^4H^{10} Diäthyl

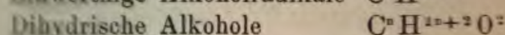

C^6H^{14} Dipropyl u. s. w.

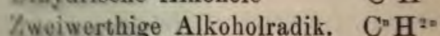
Dagegen sind die zweiwerthigen für sich bekannt. Sie bi
sich bei der trocknen Destillation organischer Körper,
auch aus monohydrischen Alkoholen durch wasserentzieh
Körper, wie Schwefelsäure, Chlorzink (Vgl. Aethylen S.

Dem Angeführten zufolge ist die allgemeine Zusam
setzung der mono- und dihydrischen Alkohole und ihrer
dikale folgende:

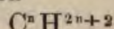

Monohydrische Alkohole $C^nH^{2n+2}O$


Einwerthige Alkoholradikale C^nH^{2n+1}

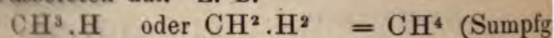

Dihydrische Alkohole $C^nH^{2n+2}O^2$

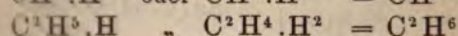

Zweiwerthige Alkoholradik. C^nH^{2n}

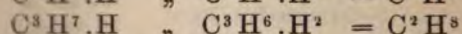
Wird einem Alkohol der Sauerstoff entzogen, oder
sein Radikal mit Wasserstoff zusammen, so entsteht ein
sättigter Kohlenwasserstoff

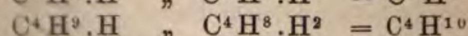

$$C^nH^{2n+2}$$

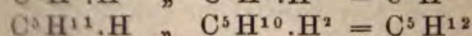
Ein einwerthiges Radikal nimmt 1 At., ein zweiwert
2 Atom Wasserstoff auf. Z. B.


$CH^3.H$ oder $CH^2.H^2$ $= CH^4$ (Sumpfg


$C^2H^5.H$ „ $C^2H^4.H^2$ $= C^2H^6$


$C^3H^7.H$ „ $C^3H^6.H^2$ $= C^3H^8$

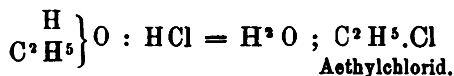

$C^4H^9.H$ „ $C^4H^8.H^2$ $= C^4H^{10}$


$C^5H^{11}.H$ „ $C^5H^{10}.H^2$ $= C^5H^{12}$

Diese Körper, welche man häufig als Methylwasse
Aethylwasserstoff etc. bezeichnet, bilden sich bei der tro
Destillation vieler Körper, namentlich der Steinkohlen
finden sich im Steinöl, und lassen sich auch durch Er
von Salzen derjenigen Säuren erhalten, welche ihrem K
stoffgehalt nach der nächst höheren Reihe angehören. S
hält man CH^4 aus essigsauren, C^2H^6 aus propions
C^3H^8 aus buttersauren, C^4H^{10} aus valeriansauren Sal

Die Alkohole (Aether, Kohlenwasserstoffe) werden
Chlor (Brom) oder **Chlorwasserstoff** in zahlreiche
Substitutionsprodukte verwandelt. Ein monohydrischer A

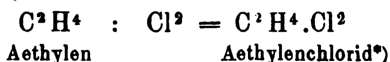
fert mit Chlorwasserstoff Wasser und ein Chlorid seines adikals; er verhält sich also auch in diesem Fall wie eine onohydrische Basis.



$$\left.\begin{matrix}H\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O : HCl = H^2O ; C^2H^5.Cl$$

Aethylchlorid.

Die den dihydrischen Alkoholen entsprechenden Dichlo- de lassen sich oft aus den Radikalen C^nH^{2n} und Chlor di- kt erhalten. Z. B.



$$C^2H^4 : Cl^2 = C^2H^4.Cl^2$$

Aethylen Aethylenchlorid*)

Durch weitere Einwirkung von Chlor entstehen in der gel chlorreichere, wasserstoffärmere Derivate (S. 237).

Die Oxydation der Alkohole erfolgt entweder so, dafs nen nur Wasserstoff entzogen wird, oder dafs gleichzeitig ch Sauerstoff hinzutritt. Dies hängt von der Menge des uerstoffs ab. Im ersten Fall entstehen Aldehyde, im letz- n Fall Säuren.

Diese Säuren, welche aus der Oxydation der Alkohole ervorgehen, sind von grofser Wichtigkeit. Bei ihrer Bil- ung wirkt 1 Mol. = 2 At. Sauerstoff; dadurch werden aus em Alkohol 2 At. Wasserstoff in Form von Wasser abge- hieden, und 1 At. Sauerstoff tritt hinzu. Die Säure ent- ält aber ebenso viel At. Kohlenstoff wie der Alkohol selbst. o z. B.



$$C^2H^6O : O^2 = C^2H^4O^2 ; H^2O$$

Aethylalkohol Essigsäure

der



$$C^2H^6O^2 : O^2 = C^2H^4O^3 ; H^2O$$

Aethylenalkohol Glycolsäure

Die Säuren der monohydrischen Alkohole bilden emnach die Reihe

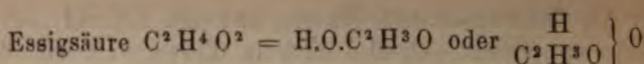


$$C^nH^{2n}O^2$$

Reihe der Fettsäuren sehr unpassend genannt). Sie sind onohydrisch, enthalten daher ein einwerthiges sauerstoff- ltiges Radikal, welches selbst wieder aus engeren Atom- ruppen besteht. Z. B.

---

*) Oel des ölbildenden Gases (S. 114).

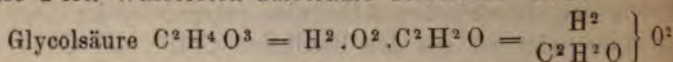


Essigsäure $C^2H^4O^2 = H.O.C^2H^3O$ oder $\left.\begin{matrix} H \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} O$

Die Säuren der dihydrischen Alkohole dagegen sind

$$C^nH^{2n}O^3$$

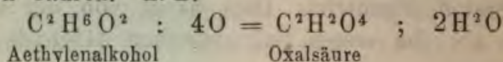
Sie enthalten ein ähnliches, jedoch zweiwerthiges Radikal, also 2 At. Wasserstoff aufserhalb desselben. Z. B.



Glycolsäure $C^2H^4O^3 = H^2.O^2.C^2H^2O = \left.\begin{matrix} H^2 \\ C^2H^2O \end{matrix}\right\} O^2$

Allein auch sie sind monohydrisch, insofern nur die Hälfte jenes Wasserstoffs durch elektropositive Radikale ersetzt wird (S. Glycolsäure und Milchsäure).

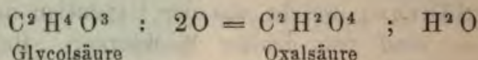
Die dihydrischen Alkohole liefern bei kräftiger Oxydation, indem 2 Mol. = 4 At. Sauerstoff wirken, oder indem die zuerst entstandenen Säuren weiter oxydirt werden, eine zweite Reihe von Säuren. Z. B.



$C^2H^6O^2$: $4O = C^2H^2O^4$; $2H^2O$

Aethylenalkohol — Oxalsäure

Oder

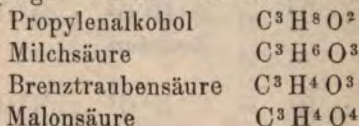


$C^2H^4O^3$: $2O = C^2H^2O^4$; H^2O

Glycolsäure — Oxalsäure

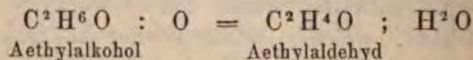
Die Säuren dieser Art sind dihydrisch.

Mitunter ist auch eine Zwischenstufe bekannt, zu deren Bildung 3 At. Sauerstoff auf den Alkohol oder 1 At. auf die erste Säure einwirken, so dafs dem letzteren nur 2 At. Wasserstoff entzogen werden. So z. B. in der Propylenreihe



Propylenalkohol	$C^3H^8O^2$
Milchsäure	$C^3H^6O^3$
Brenztraubensäure	$C^3H^4O^3$
Malonsäure	$C^3H^4O^4$

Erfolgt die Oxydation eines Alkohols nur unvollkommen, nur durch 1 At. Sauerstoff, so treten 2 At. Wasserstoff als Wasser aus, und das Produkt, welches ebenso viel Kohlenstoff und Wasserstoff wie der Alkohol enthält, heifst ein Aldehyd.



C^2H^6O : $O = C^2H^4O$; H^2O

Aethylalkohol — Aethylaldehyd

Die Aldehyde oxydiren sich mit Leichtigkeit zu den betreffenden Säuren, reduciren Silbersalze und verbinden sich meistens mit den zweifach schwefligsauren Alkalien. Mit Wasserstoff im Entstehungsmoment bilden sie wieder Alkohole.

Die **Schwefelverbindungen** der Alkoholradikale ent-
›rechen ganz denen der Elemente. Tritt in einen Alkohol
ʟ Stelle des Sauerstoffs Schwefel, so entsteht ein **Mer-
ʟptan.**



$C^2H^6O = H.O.C^2H^5$ (Aethylalkohol) $C^2H^6S = H.S.C^2H^5$ (Aethylmercaptan)

in Mercaptan ist also ein Hydrosulfür, gleichwie H.S.K.

Die Schwefelverbindungen der Radikale selbst sind analog
ınen von ein- und zweiwerthigen Elementen



$(C^2H^5)^2S = K^2S$

Schwefeläthyl



$C^2H^4.S = CaS.$

Schwefeläthylen.

Die Isomerie spielt bei den hierhergehörigen Verbindun-
n eine wichtige Rolle. Schon beim Propylalkohol (mit 3
t. C) finden sich Isomere, und die Zahl derselben nimmt
ı mit der der Kohlenstoffatome. In Beziehung hierauf un-
rscheidet man zunächst die Alkohole selbst als primäre,
kundäre und tertiäre. Die Bildung eines Aldehyds und
ner Säure bei der Oxydation ist das Kennzeichen eines **pri-
ären** Alkohols; in dem Mol. der drei Verbindungen ist die
ıhl der Kohlenstoffatome dieselbe.

Diejenigen Isomeren, welche man **sekundäre Alkohole**
ınnt, liefern anstatt des Aldehyds ein **Keton**, d. h. einen
örper von gleichem Kohlenstoffgehalt, welcher im Aceton der
ethylreihe sein Muster hat, und sodann eine kohlenstoff-
mere Säure.

So giebt es zwei Körper C^3H^8O, d. h. Propylalkohol.
er eine giebt bei der Oxydation zuerst Propylaldehyd C^3H^6O
ıd dann Propionsäure $C^3H^6O^2$; dies ist der primäre Pro-
ʳlalkohol. Der andere, der sekundäre, auch Isopropylalkohol,
ıfert bei der Oxydation zwar auch die Verbindung C^3H^6O,
e aber nicht Propylaldehyd, sondern das ihm isomere Ace-
n ist.

Die **Ketone** bilden sich auch bei der trocknen Destilla-
›n von Salzen der den Alkoholen entsprechenden Säuren.
eich den Aldehyden nehmen sie Wasserstoff im Entstehungs-
›ment auf und bilden wieder Alkohole.

Tertiäre Alkohole heifsen diejenigen Isomeren, welche

bei der Oxydation sich lediglich in kohlenstoffärmere Säur verwandeln; sie zersetzen sich leicht in die Kohlenwasserst C^nH^{2n} und in Wasser.

Jede dieser drei Arten kann wieder ihre Isomeren hab welche sich durch ihre physikalischen Eigenschaften und wisse Reaktionen unterscheiden.

A. Monohydrische Alkohole und Säuren.

Die Alkohole dieser Reihe enthalten einwerthige R kale. Der allgemeine Ausdruck ist für die

$$\text{Radikale} \quad C^nH^{2n+1}$$

$$\text{Alkohole} \quad C^nH^{2n+2}O = \left.\begin{matrix} H \\ C^nH^{2n+1} \end{matrix}\right\} O$$

$$\text{Säuren} \quad C^nH^{2n}O^2 = \left.\begin{matrix} H \\ C^nH^{2n-1} \end{matrix}\right\} O.$$

Methyl. CH^3.

Methylalkohol (Holzgeist), $CH^4O = \left.\begin{matrix} H \\ CH^3 \end{matrix}\right\} O$, b sich bei der trocknen Destillation des Holzes und findet in dem wässerigen Destillat (Holzessig) neben Essigsäure, wird aus demselben durch Sättigen mit Kalk, fraktio Destillation und weitere Reinigung gewonnen. Farblose sigkeit von alkoholartigem Geruch und Geschmack; V. 0,814 bei 0°; siedet bei 66°, löst sich in Wasser und br mit nichtleuchtender Flamme. Er verbindet sich mit B mit Chlorcalcium u. s. w. zu krystallisirten Körpern. D Oxydation liefert er Ameisensäure, CH^2O^2.

Methyläther, $(CH^3)^2O$, entsteht durch Destill von Holzgeist mit Schwefelsäure, ist bei gewöhnlicher peratur gasförmig, wird in einer Kältemischung flüssig löst sich in Wasser (37 Vol. in 1 Vol. Wasser) auf.

Methyl, CH^3. Zersetzt man eine Auflösung von saurem Kali durch den elektrischen Strom, oder erhitzt Jodmethyl mit Zink auf 150°, so wird ein farbloses un ruchloses, mit nichtleuchtender Flamme brennendes, in ser wenig lösliches Gas frei. Dieser ziemlich indiffe

rper ist aber nicht das Radikal Methyl CH^3 selbst, sonrn Dimethyl, C^2H^6, denn sein Gas-V. G. ist 15.

Methylwasserstoff, $CH^4 = H.CH^3$, ist das Sumpfs (S. 112). Es wird durch Zersetzung von Zinkmethyl rch Wasser rein erhalten. Häufig stellt man es durch Erizen eines essigsauren Salzes mit einer starken Basis, z. B. n essigsaurem Natron mit Natriumhydroxyd und Kalk dar,



$$NaC^2H^3O^2 \; : \; HNaO \; = \; Na^2CO^3 \; ; \; CH^4.$$

Essigs. Natron.

In der Glühhitze entsteht es aus kohlenstoffreicheren hlenwasserstoffen z. B. Aethylen, unter Abscheidung von hle (S. 114).

Verbindungen des Methyls mit ein- und zweierthigen elektropositiven Elementen (Metallen). — us Zinkmethyl und Natrium entsteht Natriummethyl, a. CH^3. Aus Jodmethyl und Zink bildet sich Zinkmethyl, n$(CH^3)^2$, eine farblose, an der Luft selbstentzündliche Flüsgkeit. Giebt mit Wasser Sumpfgas (S. oben) und Zinkhydryd. Auch ein Quecksilbermethyl, eine sehr giftige Verbinng, und andere ähnliche sind bekannt.

Methylchlorid, $CH^3.Cl$, durch Erhitzen von Holzist mit Chlornatrium und Schwefelsäure. Entsteht auch bei r Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas. Ein farbloses, äthertig riechendes, in starker Kälte condensirbares Gas.

Methyljodid, $CH^3.J$, wird aus Jod, Phosphor und olzgeist dargestellt. Farblose Flüssigkeit, V. G. 2,2, siedet i 43°.

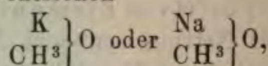
Methylcyanid, $CH^3.CN$. Erhitzt man Cyankalium it methylschwefelsaurem Kali oder mit Methyljodid, so erlt man es als eine bei 77° siedende, in Wasser lösliche üssigkeit, welche von Säuren kaum angegriffen wird und it Alkalien Essigsäure und Ammoniak liefert. In der That t es identisch mit dem aus Acetamid entstehenden Acetotril. (S. Ammoniakderivate, Nitrile).

Wird aber Cyansilber mit Methyljodid, oder Chloroform it Methylamin behandelt, so entsteht ein isomerer Körper, ocyanmethyl, welcher bei 59° siedet, in Wasser unlöslich t, von Alkalien kaum angegriffen wird, hingegen mit Säuren ethylamin und Ameisensäure liefert. (Vgl. Aethylcyanid.)

Schwefelsaures Methyl, $\left.\begin{matrix}2CH^3\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2$, durch Destilla-tion von Holzgeist mit 8 bis 10 Th. Schwefelsäure. Flüssig, knoblauchartig riechend, V. G. 1,32, Siedepunkt 188°.

Methylschwefelsäure, $\left.\begin{matrix}H, CH^3\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2$, bildet sich beim Vermischen von Holzgeist mit Schwefelsäure. Man sättigt mit kohlensaurem Baryt und zerlegt das Barytsalz durch ver-dünnte Schwefelsäure. Die Salze wie die Säure selbst sind krystallisirbar, jedoch zerfliefslich.

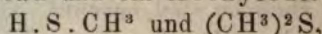
Methylate von Kalium und Natrium. Beide Ele-mente zersetzen den Methylalkohol unter Entwicklung von Wasserstoff und es entstehen



$$\left.\begin{matrix}K\\CH^3\end{matrix}\right\}O \text{ oder } \left.\begin{matrix}Na\\CH^3\end{matrix}\right\}O,$$

feste krystallisirende Verbindungen, welche durch Wasse leicht in Hydroxyde und Holzgeist zersetzt werden.

Schwefelverbindungen. Der Methylreihe gehört ei Methylmercaptan und ein Methylsulfid an,

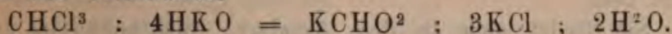


$$H.S.CH^3 \text{ und } (CH^3)^2S,$$

jenes dem Kaliumhydrosulfür, dieses dem Schwefelkalium en sprechend. Ihre Bildung und Eigenschaften sind analog d gleichen Aethylverbindungen. (S. diese.)

Chlor-Substitutionsprodukte. — Durch Einwirk des Chlors auf Methylwasserstoff (Sumpfgas) läfst sich d Wasserstoff Atom für Atom durch Chlor ersetzen (S. 11 CH^3Cl ist Methylchlorid (S. 261); CH^2Cl^2 ist noch nic sicher bekannt; $CHCl^3$ heifst Chloroform und bildet si aufserdem durch Destillation einer Chlorkalklösung mit Alk hol (oder Holzgeist oder Aceton). Flüssig, von ätherartig Geruch; V. G. 1,525, Siedepunkt 62°. Löst sich kaum in W ser, leicht in Alkohol, ist selbst ein Lösungsmittel für Schw fel, Phosphor, Jod (mit schön rother Farbe), Fette, Har Sein Dampf wirkt betäubend, weshalb er zur Erzeugung ei Narcose bei chirurgischen Operationen benutzt wird. I Chloroform brennt schwer mit grüngeränderter Flamme; hat auf Kalium keine Wirkung. Durch Erhitzen mit ei alkoholischen Auflösung von Kaliumhydroxyd (oder mit ei

wässerigen in verschlossenen Röhren) bildet es ameisensaures Kali und Chlorkalium



$$CHCl^3 \ : \ 4HKO = KCHO^2 \ ; \ 3KCl \ ; \ 2H^2O.$$

Ameisens. Kali.

Das Endprodukt der Wirkung von Chlor auf Sumpfgas oder auf Methylchlorid ist Kohlenstofftetrachlorid, CCl^4, eine ätherartig riechende Flüssigkeit, bei 77° siedend. Dampfförmig durch ein glühendes Rohr geleitet, zerfällt die Verbindung in CCl^3 (oder C^2Cl^6), CCl^2 (oder C^2Cl^4) und freies Chlor.

Arsenmethylverbindungen. Aus der Verbindung von Arsen und Methyl gehen zusammengesetzte Radikale hervor, das zweiwerthige Arsenmethyl $As.CH^3$, und das einwerthige Arsendimethyl (Kakodyl) $As(CH^3)^2$.

Destillirt man ein Gemenge von essigsaurem Kali und arseniger Säure, so entsteht eine widerlich riechende, selbstentzündliche Flüssigkeit (Alkarsin), ein Gemenge von Kakodyl und Oxydationsprodukten desselben. Durch Behandlung derselben mit Chlorwasserstoffsäure bildet sich Kakodylchlorid, $As(CH^3)^2Cl$. Wird dies mit Zink erhitzt, so scheidet sich eine bei −6° erstarrende, bei 170° siedende Flüssigkeit von heftigem Geruch aus, welche an der Luft dampft und sich entflammt. Sie ist das Kakodyl, als einwerthiges Radikal im freien Zustande $As^2(CH^3)^4$.

Bei langsamer Oxydation bildet es ein Kakodyloxyd, $As^2(CH^3)^4.O$, eine bei 150° siedende Flüssigkeit, und Kakodylsäure, $H.As^2(CH^3)^4O^2$, einen geruchlosen krystallisirenden Körper.

Der Methylalkohol oder Holzgeist verwandelt sich durch Oxydation in die entsprechende Säure, die Ameisensäure.

Ameisensäure, H^2CO^2. — Die Oxydation geschieht durch Platinschwarz, durch Chromsäure, oder durch Mangansuperoxyd und Schwefelsäure. Im letzteren Falle können auch andere Substanzen, z. B. Stärke, Zucker, Weinsäure benutzt werden. Auch durch Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure wird sie dargestellt. Bringt man Kalium in feuchte Kohlensäure, oder erhitzt man Kaliumhydroxyd in Kohlenoxyd, so

entsteht ameisensaures Kali. Ihre Bildung aus Chloroform s. S. 263.

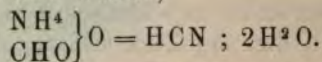
Sie findet sich in den Ameisen, Fichtennadeln und Brennnesseln.

Die reine Ameisensäure erhält man durch Zersetzung des trocknen Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff.

Sie bildet eine stechend sauer riechende und Blasen ziehende Flüssigkeit vom V. G. 1,23, welche unter 0° erstarrt und bei 100° siedet. Sie ist monohydrisch, also $H.CHO^2 = H.O.CHO$, enthält mithin ein einwerthiges Radikal CHO = Formyl.

Die ameisensauren Salze sind löslich und krystallisiren grofsentheils sehr gut; das Bleisalz ist etwas schwer löslich. Sie reduciren Silber- und Quecksilbersalze unter Bildung von Kohlensäure. Sie werden, gleich der Säure selbst, durch Schwefelsäure in Kohlenoxyd und Wasser zersetzt.

Ameisensaures Ammoniak zerfällt beim Erhitzen in Cyanwasserstoffsäure und Wasser,

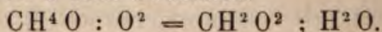


$$\left.\begin{matrix} NH^4 \\ CHO \end{matrix}\right\} O = HCN \; ; \; 2H^2O.$$

Umgekehrt wird Cyanwasserstoffsäure durch Chlorwasserstoffsäure ebensowohl wie durch Kalilauge in Ameisensäure und Ammoniak verwandelt.

Ameisensaures Methyl, $\left.\begin{matrix} CH^3 \\ CHO \end{matrix}\right\} O$, aus schwefelsaurem Methyl und ameisensaurem Natron, ist eine bei 36° siedende Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

Die Ameisensäure entsteht aus dem Methylalkohol durch die Wirkung von 1 Mol. Sauerstoff.



$$CH^4O : O^2 = CH^2O^2 \; ; \; H^2O.$$

Das Aldehyd der Ameisensäure, Formylaldehyd, CH^2O, bildet sich, wenn die Dämpfe von Methylalkohol und Luft auf eine glühende Platinspirale treffen. Es ist aber nur gasförmig bekannt, denn es verdichtet sich beim Abkühlen zu $C^3H^6O^3$ (Dioxymethylen, isomer mit Milchsäure).

Aethyl. C^2H^5.

Die Aethylreihe ist die wichtigste und am meisten unter-

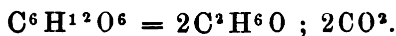
te. Wir werden den Aethylalkohol schlechthin Alkohol, Aethyläther Aether nennen.

Aethylalkohol (Alkohol, Weingeist), $C^2H^6O = \left.\begin{matrix} H \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O$, eine der wichtigsten organischen Verbindungen, in enschaftlicher wie in technischer Hinsicht.

Der Alkohol entsteht neben Kohlensäure aus Zucker durch hrung. Zuckerhaltige Pflanzensäfte enthalten ein Ferment, r wenigstens einen Körper, welcher durch den Sauerstoff r Luft zu einem Ferment wird. So der Saft der Weinauben, welcher durch Gährung den Wein liefert. Einer ckerlösung an sich mufs ein Ferment zugesetzt werden, lches in diesem Fall die Hefe (Bierhefe) ist, ein aus mikroskopischen Zellen gebildeter Organismus, welcher eine stickstoffhaltige Substanz enthält, und bei der Gährung sich fortdauernd umbildet und vermehrt. Eine genügende Erklärung des Gährungsprozesses fehlt noch.

Nur der Traubenzucker ist direkt der Gährung fähig, allein der Rohrzucker wird bei derselben in Traubenzucker umgewandelt, wie das optische Verhalten der Lösung zeigt.

Im Allgemeinen bewirkt die Gährung (Wein- oder Alkoholgährung) ein Zerfallen des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure:



$$\underset{\text{Zucker.}}{C^6H^{12}O^6} = 2C^2H^6O \; ; \; 2CO^2.$$

Nur in sehr kleiner Menge bilden sich daneben Glycerin, Bernsteinsäure u. s. w.

Damit jedoch die Gährung eintrete und in diesem Sinne verlaufe, sind gewisse Bedingungen erforderlich: eine verdünnte Zuckerlösung, eine Temperatur zwischen 5 und 25°, und, wie es scheint, auch gewisse stickstoffhaltige Körper und unorganische Salze.

Wenn die Körner von Gerste oder Weizen durch den Prozess des Keimens in Malz verändert werden, so verwandelt sich ihre Stärke in Gummi und Traubenzucker. Ein mit heifsem Wasser bereiteter Malzauszug (Würze oder Maische) liefert, nach dem Kochen mit Hopfen durch Zusatz von Hefe in Gährung gesetzt, das Bier, dessen Gehalt an Alkohol,

Zucker, Gummi, Hopfenbitter und Kohlensäure bei sei
Verwendung in Betracht kommen.

Wird die Würze oder Maische durch Hefe in Gäh
gebracht, und die Flüssigkeit der Destillation unterworfe
geht der Alkohol mit einem Theil des Wassers über.
ist der Branntwein. Der in den Getreidekörnern beim
men wirksame Stoff, welcher die Stärke in Zucker ve
delt, fehlt den Kartoffeln, weshalb diese einen Zusatz vo
erfordern, um eine gährungsfähige Maische zu liefern.
passende Vorrichtungen gelingt es, einen stärkeren und
ren Branntwein bei der Destillation zu erhalten.

Der rohe Branntwein enthält eine gewisse Menge a
Alkohole von höherem Kohlenstoffgehalt, namentlich
alkohol, welche sich bei der Gährung gleichfalls bilde
als Fuselöl bezeichnet werden. Sie haben einen unan
men Geruch und Geschmack, und werden durch Ho
entfernt *).

Dafs man aus Wein und Bier durch Destillation
gewinnen könne, ist einleuchtend. Daher sein Name
geist (Spiritus vini). Im Bier sind 2—5, im Wein
im Branntwein etwa 40 p. C. Alkohol enthalten.

Durch wiederholte Destillation (Rectification) des
weins oder wässerigen Alkohols erhält man höchsten
90prozentigen ($\frac{1}{10}$ Wasser enthaltend). Wird dieser n
sicht über geglühtem Chlorcalcium destillirt, so geht
freier (absoluter) Alkohol über.

Der Alkohol ist dünnflüssig, von eigenthümlichem
und Geschmack. Seine berauschende Wirkung ist b
Sein V. G. ist bei 0° = 0,815, bei 15° 0,798 (nach ande
gaben 0,809 resp. 0,794). Er wird in niederen Tempe
nicht fest, siedet bei 78°,5. Sein Gas-V. G ist 23. Er
mit nichtleuchtender Flamme.

Er zieht Wasser an, mischt sich mit demselben i
Verhältnifs, wobei Wärme frei wird und eine Volum
derung stattfindet, welche am stärksten ist, wenn 5
Alkohol und 47,7 Vol. Wasser gemischt werden, wob

---

*) In dem sogenannten Vorlauf ist Aldehyd und Acetal entl

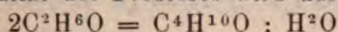
Vol. entstehen. Jenes Verhältnifs ist nahezu das von 1 Mol. Alkohol und 3 Mol. Wasser.

Um den Gehalt des wässerigen Alkohols und somit seinen Werth zu bestimmen, dienen Aräometer (Alkoholometer), welche auf Grund besonderer Versuche über die V. G. bestimmter Mischungen von Alkohol und Wasser den Alkoholgehalt in Volumprozenten (da er im Handel gemessen wird) ergeben. Andere Methoden gründen sich auf den Siedepunkt oder die Spannung der Dämpfe.

Der Alkohol ist ein Lösungsmittel für mancherlei Körper, z. B. Jod, Kaliumhydroxyd, gewisse Salze, ätherische Oele, Harze, Farbstoffe, Alkaloide etc. Er löst ferner fast alle ihm ähnlichen flüssigen organischen Verbindungen auf.

Aethyläther, $C^4H^{10}O=(C^2H^5)^2O$, gewöhnlich schlechthin Aether (früher Schwefeläther, weil mit Hülfe der Schwefelsäure erhalten) genannt. Er wird aus einer Mischung von Alkohol, Schwefelsäure und soviel Wasser dargestellt, dass das Gemisch bei 140° siedet, bei welcher Temperatur alsdann Aether und Wasser destilliren. Läfst man dann soviel Alkohol nachfliefsen, als Flüssigkeit übergeht, so lassen sich gröfsere Mengen Aether durch eine und dieselbe Menge Schwefelsäure darstellen.

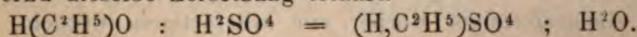
Das Endresultat des Prozesses wird durch die Gleichung



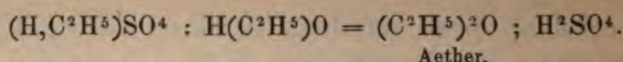
$$2C^2H^6O = C^4H^{10}O \; ; \; H^2O$$

ausgedrückt, d. h. der Alkohol zersetzt sich in Aether und Wasser, während ein Ueberschufs von Schwefelsäure ihn in Aethylen und Wasser verwandelt (S. 113).

Allein der innere Vorgang ist nicht so einfach; die Schwefelsäure wirkt nicht direkt wasserbildend und wasserentziehend, insofern das Wasser mit dem Aether übergeht. In der Mischung aus Alkohol und Schwefelsäure hat sich Aetherschwefelsäure gebildet; diese zersetzt sich beim Sieden mit dem Alkohol zu Aether und Wasser, und da, wo der nachfliefsende Alkohol in die Mischung gelangt, erfolgt eine stetige Bildung jener Säure, welche dann durch das Sieden dauernd dieselbe Zersetzung erfährt.



$$\underset{\text{Alkohol}}{H(C^2H^5)O} \; : \; H^2SO^4 = \underset{\text{Aetherschwefelsäure}}{(H,C^2H^5)SO^4} \; ; \; H^2O.$$



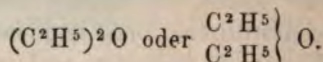
$$(H,C^2H^5)SO^4 \;:\; H(C^2H^5)O = (C^2H^5)^2O \;;\; H^2SO^4.$$

Aether.

Der rohe Aether wird durch Kalkmilch von Alkohol und Säure, dann durch Rectification über Chlorcalcium vom Wasser befreit.

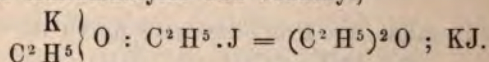
Dünnflüssig, von durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack. V. G. = 0,736 bei 0°, oder 0,715 bei 20°. Er ist sehr flüchtig, denn er siedet bei 35°, selbst in hohen Kältegraden wird er nicht fest. Sein Gas-V. G. ist 37. Er löst sich in 9 Th. Wasser auf, und 36 Th. Aether lösen umgekehrt 1 Th. Wasser auf. In Alkohol löst er sich in jedem Verhältnifs. Er ist sehr brennbar und brennt mit etwas leuchtender Flamme. Bei seiner Flüchtigkeit entzündet sich sein Dampf bei Berührung mit einem brennenden Körper, und Aetherdämpfe und Luft geben ein Knallgas. Sein Dampf wirkt eingeathmet ähnlich dem Chloroform.

Der Aether ist das Oxyd des einwerthigen Radikals Aethyl, also



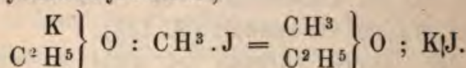
$$(C^2H^5)^2O \text{ oder } \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\} O.$$

Eine theoretisch interessante Bildungsweise des Aethers ist die aus Kaliumäthylat und Jodäthyl,



$$\left.\begin{matrix}K\\C^2H^5\end{matrix}\right\} O \;:\; C^2H^5.J = (C^2H^5)^2O \;;\; KJ.$$

Wendet man statt des Jodäthyls Jodmethyl an, so erhält man Aethylmethyläther,



$$\left.\begin{matrix}K\\C^2H^5\end{matrix}\right\} O \;:\; CH^3.J = \left.\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\right\} O \;;\; KJ.$$

Statt Methyl kann auch ein anderes einwerthiges Aetherradikal eintreten. Diese Verbindungen, welche keine Gemische sind, beweisen, dafs 1 Mol. Aether 2 At. Aethyl enthält, während im Alkohol nur 1 At. Radikal enthalten ist, gerade so wie sich die Quantitäten des Kaliums in den Mol. von Kali K^2O und Kaliumhydroxyd HKO verhalten.

Aethyl. — Durch Erhitzen von Jodäthyl mit Zink auf 150° oder aus Jodäthyl und Quecksilber im Sonnenlicht bildet sich ein gasförmiger Körper von ätherartigem Geruch, bei 3° unter einem Druck von 2,5 Atmosphären flüssig, in Wasser *wenig* löslich. Sein Gas-V. G. ist = 29, sein Mol. also =

C^4H^{10}; es ist also nicht das Radikal Aethyl selbst, sondern Diäthyl, zeigt auch keine direkte Verbindungsfähigkeit gegen andere Körper. Er ist identisch mit dem normalen Butylwasserstoff.

Aethylwaserstoff, $C^2H^6 = H.C^2H^5$, entsteht aus Zinkäthyl und Wasser, und ist ein permanentes geruchloses Gas, in Wasser wenig löslich, mit nichtleuchtender Flamme verbrennend. Es ist isomer oder identisch mit dem Dimethyl (S. 261).

Verbindungen von Aethyl mit elektropositiven ein- und zweiwerthigen Elementen. — Aus Zinkäthyl und Natrium entsteht eine Verbindung von jenem mit Natriumäthyl. Zinkäthyl, $Zn(C^2H^5)^2$, bildet sich aus Jodäthyl und Zink, und ist eine riechende, bei 118° siedende Flüssigkeit, deren V. G. 1,18, und die sich an der Luft unter Bildung von Zinkoxyd entflammt. Liefert mit Wasser Aethylwasserstoff.

Auch Verbindungen des Aethyls mit Magnesium, mit Blei und mit Quecksilber sind bekannt.

Verbindungen von Aethyl mit dreiwerthigen Elementen.*)

Arsenäthyl. — Analog der Methylverbindung giebt es ein Arsendiäthyl, welches im freien Zustande $= As^2(C^2H^5)^4$ als eine stark riechende selbstentzündliche sich leicht oxydirende Flüssigkeit auftritt.

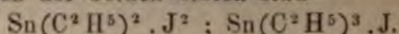
Aus borsaurem Aethyl und Zinkäthyl entsteht Boräthyl, $B(C^2H^5)^3$, leichtflüssig, V. G. 0,696, siedet bei 45°, und wird durch Sauerstoff in ein Oxyd $B(C^2H^5)^3.O^2$ verwandelt, eine Flüssigkeit, welche sich mit Wasser zu Alkohol und borsaurem Aethyl umsetzt.

Verbindungen von Aethyl mit vierwerthigen Elementen. — Hier sind insbesondere die des Zinns zu erwähnen.

Wird eine Legirung von Zinn und Natrium mit Jodäthyl behandelt, so entstehen, je nach der Menge des Natriums, entweder die freien Radikale oder deren Jodverbindungen. Gewöhnlich unterscheidet man Zinndiäthyl, $Sn(C^2H^5)^2$,

*) Die Stickstoff- und Phosphorverbindungen s. Ammoniakderivate.

eine dicke Flüssigkeit, Zinntriäthyl, $Sn(C^2H^5)^3$, von ähnlicher Beschaffenheit, und Zinntetträthyl, $Sn(C^2H^5)^4$. Die Jodverbindungen der beiden ersten sind



$$Sn(C^2H^5)^2.J^2 \; ; \; Sn(C^2H^5)^3.J.$$

Das erstere krystallisirt, das zweite ist flüssig.

Das Diäthyl ist also zweiwerthig, das Triäthyl einwerthig. Das Tetträthyl verbindet sich nicht mit Jod, Brom oder Chlor.

Zinndiäthyloxyd, $Sn(C^2H^5)^2.O$, ist ein weifses unlösliches Pulver; aus seiner salpetersauren Auflösung krystallisirt $Sn(C^2H^5)^2N^2O^6$.

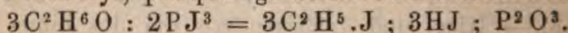
Zinntriäthyloxyd, $(Sn(C^2H^5)^3)^2.O$, ist auch als krystallisirtes Hydroxyd $H.O.Sn(C^2H^5)^3$ bekannt.

Das fast geruchlose Zinntetträthyl ist nicht entzündlich, siedet bei 181°, giebt weder Oxyd noch Salze und wird durch Jod unter Bildung von Jodäthyl in in das Tri- oder Diäthyl (oder deren Jodverbindungen) verwandelt.

Siliciumäthyl, $Si(C^2H^5)^4$, bildet sich aus Chlorsilicium und Zinkäthyl bei 160°, und ist eine bei 152° siedende Flüssigkeit, deren Gas-V. G. = 74 ist. Es brennt mit leuchtender Flamme.

Aethylchlorid, $C^2H^5.Cl$, entsteht bei der Destillation von Alkohol mit Chlornatrium und Schwefelsäure, oder durch Erhitzen des mit Chlorwasserstoffgas gesättigten Alkohols. Angenehm riechende Flüssigkeit, deren V. G. 0,874 (0,917 bei 8°), schon bei 12° siedend, also bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig. Brennt mit grünlicher Flamme und giebt mit einer alkoholischen Kalilösung Chlorkalium und Alkohol.

Aethyljodid, $C^2H^5.J$, wird aus einer Auflösung von Jod in Alkohol durch Zusatz von Phosphor und Destillation erhalten. Hierbei entsteht Jodphosphor, welcher mit dem Alkohol Jodäthyl, phosphorige und Jodwasserstoffsäure bildet.



$$3C^2H^6O : 2PJ^3 = 3C^2H^5.J \; ; \; 3HJ \; ; \; P^2O^3.$$

Jodäthyl ist eine farblose, eigenthümlich riechende schwere Flüssigkeit; V. G. 1,94, in Wasser unlöslich, bei 72° siedend. Es dient zur Darstellung vieler Aetherverbindungen.

Aethylcyanid, $C^2H^5.CN$, durch Destillation von Cyankalium mit ätherschwefelsaurem Kali, ist eine knoblauchartig riechende Flüssigkeit, deren V. G. 0,787, deren Sied. 97° ist. Giebt mit Kaliumhydroxyd Ammoniak und propionsaures Kali:



$C^3H^5N : HKO : H^2O = KC^3H^5O^2 ; NH^3$.

Propions. Kali.

Es heifst deshalb auch Propionnitril.

Wird aber statt Cyankalium Cyansilber zur Darstellung nutzt, so erhält man das bei 79° siedende Isocyanäthyl, elches mit Säuren Aethylamin und Ameisensäure liefert.

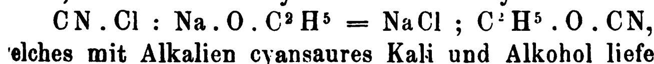


Cyansaures Aethyl, $\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ CN \end{matrix}\right\}O$, durch Erhitzen von ansaurem Kali mit ätherschwefelsaurem Kali, ist flüssig, t einen durchdringenden Geruch, siedet bei 60° und zerlegt ch durch Alkalien in Aethylamin und Kohlensäure.



$C^2H^5.O.CN : 2HKO = N.H^2(C^2H^5) ; K^2CO^3$.

Wird aber Chlorcyan mit Natriumäthylat zusammengeracht, so entsteht isocyansaures Aethyl:



$CN.Cl : Na.O.C^2H^5 = NaCl ; C^2H^5.O.CN$,

'elches mit Alkalien cyansaures Kali und Alkohol liefert.

Schwefelcyanäthyl, $C^2H^5.CNS$. Durch Destillation on Schwefelcyankalium mit äthylschwefelsaurem Kali erhält an eine bei 146° siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, eren V. G. bei 0° = 1,033 ist. Von Wasser wird sie in höher T. langsam zersetzt; die Produkte sind Schwefeläthyl, chwefelwasserstoff, Ammoniak und Kohlensäure. Mit Wasseroff (Zink und Säure) liefert sie Mercaptan und Cyanwassertoff, daneben Schwefeläthyl, Ammoniak, Methylamin und umpfgas.

Isomer mit dieser Verbindung ist ein Körper, welcher ch bildet, wenn Aethylamin mit Schwefelkohlenstoff behanelt, und das Produkt (Diäthylsulfocarbonat) mit Phosphorureanhydrid destillirt wird. Das Produkt ist eine bei 134° edende Flüssigkeit, deren V. G. im flüssigen und Gaszustand eich dem des Sulfocyanäthyls ist. Allein sie hat einen ırchdringenden, an Senföl erinnerndcn Geruch, zerfällt mit 'asser bei 200° in Aethylamin, Kohlensäure und Schwefelasserstoff, und wird durch Wasserstoff in Sulfaldehyd, CH^2S, ethylamin und Schwefelwasserstoff verwandelt.

Auf diese Art giebt es eine den Sulfocyanüren der Alkolradikale isomere Reihe, welche man Aethylsenföl, Meylsenföl etc. genannt hat, weil das eigentliche Senföl (Allylnföl) ihr angehört.

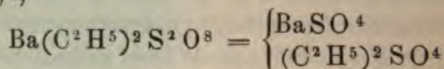
Schwefelsaures Aethyl, $(C^2H^5)^2SO^4$, entsteht d
Einleiten der Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid in
kühlten Aether und ist eine dickflüssige in der Hitze
zersetzende Flüssigkeit.

Aethylschwefelsäure (Aetherschwefelsäure, Sch
weinsäure), $(H, C^2H^5)SO^4$, wird beim Mischen von Al
und Schwefelsäure gebildet (S. 267). Man sättigt die
dünnte Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt, und zerleg
Auflösung des ätherschwefelsauren Baryts durch Schwefel
Nach dem Concentriren im Vacuo stellt die Säure eine
saure Flüssigkeit dar, welche beim Erhitzen in Schwefe
und Alkohol zerfällt.

$$(H, C^2H^5)SO^4 : H^2O = H^2SO^4 \; ; \; H.O.C^2H^5$$

Ihre Funktion bei der Aetherbildung wurde oben ang
(S. 267).

Mit Basen giebt sie lösliche Salze, z. B. äthylsch
sauren Baryt,



$$Ba(C^2H^5)^2S^2O^8 = \begin{cases} BaSO^4 \\ (C^2H^5)^2SO^4 \end{cases}$$

Salpetersaures Aethyl, $C^2H^5.NO^3$, erhält
durch Destillation von Alkohol und Salpetersäure unt
satz von etwas Harnstoff. Angenehm riechende Flüss
V. G. 1,132, Sied. 86°.

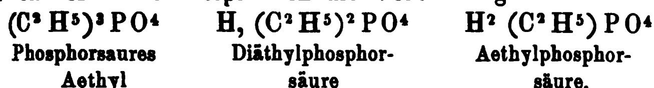
Ohne den Zusatz von Harnstoff geben beide Körper
lebhafter Reaktion verschiedene Produkte, unter dene
das sehr flüchtige schon bei 16° siedende salpetrig
Aethyl, $C^2H^5.NO^2$ sich befindet.

Kohlensaures Aethyl, $(C^2H^5)^2CO^3$ erhält man
Einwirkung von Natrium auf oxalsaures Aethyl (S. Oxal
Flüssig, von angenehmem Geruch, V. G. 0,975, Sied. 1

Kieselsaures Aethyl. — Durch die Einwirkun
Chlorsilicium auf Alkohol entstehen zwei Verbindungen,
lich $(C^2H^5)^2SiO^3$, den normalen oder Bisilikaten entspre
und $(C^2H^5)^4SiO^4$, den Halb- oder Singulosilikaten
Beide sind flüssig, sieden in höheren Temperaturen un
den schon von Wasser zersetzt.

Borsaures Aethyl. Aus Chlorbor und Alkoh
$(C^2H^5)^3BO^3$ von ähnlichen Eigenschaften erhalten w

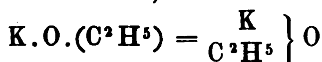
Phosphorsaures Aethyl. — Den drei Arten phos-
rsaurer Salze entsprechen die Verbindungen



$(C^2H^5)^3PO^4$ — Phosphorsaures Aethyl; $H, (C^2H^5)^2PO^4$ — Diäthylphosphorsäure; $H^2(C^2H^5)PO^4$ — Aethylphosphorsäure.

den beiden letzten, welche sauer reagiren, läfst sich der asserstoff durch Metalle ersetzen, wodurch lösliche Salze ntstehen.

Aethylate. — Kalium und Natrium zersetzen den Al- ohol in der Weise, dafs sie an die Stelle des Wasserstoffs eten, welcher frei wird; Kaliumäthylat ist also



$$K.O.(C^2H^5) = \left.\begin{matrix} K \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O$$

s sind krystallisirbare Körper, welche durch Wasser unter Rückbildung von Alkohol zersetzt werden. — Zinkäthylat, $Zn.O^2.(C^2H^5)^2$, bildet sich bei langsamer Oxydation des Zinkäthyls.

Schwefelverbindungen. — Bei der Destillation von äthylschwefelsaurem Kali mit Kaliumhydrosulfür entsteht Aethylhydrosulfür oder Aethylmercaptan, $H.S.(C^2H^5)$, eine dünne, widerlich riechende Flüssigkeit von 0,83, welche schon bei 36° siedet, sich in Wasser nicht löst und leicht entzündlich ist. Durch Behandlung mit Kalium liefert sie Kaliummercaptid, $K.S(C^2H^5)$. Wird ihre Lösung in Alkohol mit Quecksilberoxyd versetzt, so verwandelt sich dasselbe in glänzendes schuppiges Quecksilbermercaptid, $Hg.S^2.(C^2H^5)^2$, die am meisten charakteristische Verbindung*). — Durch Erhitzen von Aethylchlorid mit Schwefelkalium K^2S entsteht einfach Schwefeläthyl, $(C^2H^5)^2S$, in seinen äufsern Eigenschaften dem Mercaptan ähnlich; V. G. 0,825, Sied. 91°. Auch ein zweifach Schwefeläthyl kennt man.

Chlorsubstitutionsprodukte. — Die Wirkung des Chlors auf Aethylverbindungen ist eine mehrfache; bisweilen wirkt das Chlor vermittelst des Wassers oxydirend auf Alkohol und Aether, in anderen Fällen ersetzt es den Wasserstoff der Verbindungen.

Behandelt man Chloräthyl mit Chlor, so entstehen die

*) Sie entspricht dem Salze K^2S^2Hg (S. 163).

Substitutionsprodukte $C^2H^4Cl^2$, $C^2H^3Cl^3$, $C^2H^2Cl^4$, C^2HCl^5 und zuletzt bildet sich C^2Cl^6, Sesquichlorkohlenstoff, ein krystallisirter aromatisch riechender Körper, welcher bei 160° schmilzt, bei 182° siedet, und sich in Alkohol und Aether auflöst.

Aus Aether und Chlor entstehen gechlorte Aether: $C^4H^8Cl^2O$, $C^4H^6Cl^4O$ und zuletzt $C^4Cl^{10}O$ (Perchloräther), welcher Krystallform annimmt.

Zu den Oxydationsprodukten gehört das Chloral (S. 278).

Die Säure, welche das Oxydationsprodukt des Aethylalkohols ist, gehört zu den wichtigsten organischen Säuren; es ist die Essigsäure.

Essigsäure, $C^2H^4O^2$. Kommt Alkohol oder Alkoholdampf mit Platinschwarz in Berührung, so erfolgt die Oxydation auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs unter Erglühen des Platins und es verbreitet sich der stechend saure Geruch der Essigsäure (S. 146).

Wird verdünnter Alkohol mit gewissen organischen Stoffen bei einer T. von 20 bis 30° der Luft ausgesetzt, so oxydirt er sich in gleicher Art. Auf diese Art werden Wein, Bier, Obstsäfte u. s. w. sauer. Bei der sogenannten Schnellessigfabrikation füllt man mit Löchern versehene Fässer (Essigbilder) mit Holzspähnen locker an, tränkt dieselben mit Essig, und läfst 10 prozentigen Alkohol tropfenweise hindurchfliefsen, dem man etwas Essig beigemischt hatte.

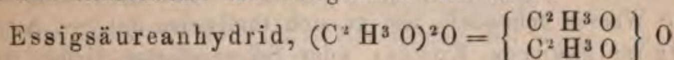
Bei der trockenen Destillation der Cellulose und Holzsubstanz (also des Holzes) bildet sich eine Essigsäure, Methylalkohol u. s. w. enthaltende Flüssigkeit, Holzessig, welche im Grofsen gewonnen, mit Kalk neutralisirt und abgedampft wird. Durch schwefelsaures Natron zersetzt man den essigsauren Kalk, erhitzt das essigsaure Natron auf 250°, um anhängende Theerbestandtheile zu zersetzen, und destillirt es mit Schwefelsäure, wobei reine Essigsäure erhalten wird.

Die Essigsäure wird durch Destillation von entwässertem essigsaurem Natron oder Blei mit Schwefelsäure oder saurem schwefelsaurem Kali dargestellt.

Sie hat den bekannten Geruch, ist sehr sauer und ätzend,

wiegt 1,063 (1,002 bei 20°), siedet bei 118° und giebt entzündliche Dämpfe. Beim Abkühlen krystallisirt sie (Eisessig); die Krystalle schmelzen bei 17°. Ihr Gas-V.G. ist von 240° ab = 30. Vermischt man sie mit Wasser, so tritt eine Verdichtung ein, welche am gröfsten ist, wenn 10 Th. mit 3 Th. Wasser zusammenkommen; dabei entsteht $C^2H^4O^2 + aq$, welches Hydrat bei 104° siedet, und ein V. G. von 1,073 besitzt. Durch weiteres Verdünnen nimmt die Dichte wieder ab, so dafs eine verdünnte Säure, welche etwa 50 p. c. Wasser enthält, ebenso schwer wie die reine ist.

Die Essigsäure ist monohydrisch und enthält das einwerthige Radikal Acetyl (Oxacetyl) C^2H^3O; sie wird als $H.O.C^2H^3O$ gedacht. Dafs sie durch Erhitzen mit starken Basen Methylwasserstoff (Sumpfgas) gebe, wurde schon früher (S. 261) angeführt. Ferner liefert essigsaures Kali bei der Elektrolyse seiner Auflösung Methyl, Wasserstoff, Kohlensäure und kohlensaures Kali, während umgekehrt aus Natriummethyl und Kohlensäure sich essigsaures Kali bildet.



Essigsäureanhydrid, $(C^2H^3O)^2O = \left\{ \begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix} \right\} O$ wird durch Destillation von wasserfreiem essigsaurem Natron mit Phosphoroxychlorid oder Acetylchlorid erhalten. Flüssig, V. G. 1,073, siedet bei 138°, verwandelt sich in Wasser in Essigsäure.

Acetylsuperoxyd, $C^2H^3O.O$, entsteht aus Essigsäureanhydrid und Baryumsuperoxyd; eine zähe Flüssigkeit von stark oxydirenden Eigenschaften, welche beim Erhitzen sich unter Explosion zersetzt.

Essigsaure Salze. Sie sind fast sämmtlich leichtlöslich und geben, mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure erhitzt, am Geruch kenntliche Dämpfe von Essigsäure. Bei der trocknen Destillation verhalten sie sich verschieden, es entwickelt sich mehr oder weniger Essigsäure, daneben Aceton u. s. w., es bleibt ein Carbonat, Oxyd, selbst Metall, gemengt mit Kohle, daher der Rückstand schwarz ist.

Essigsaures Kali, $KC^2H^3O^2$, ist leichtlöslich, zerfliefslich, in Alkohol löslich.

Essigsaures Natron, $NaC^2H^3O^2 + 3\,aq$, bildet zwei-

und eingliedrige Krystalle, löst sich in 3 Th. Wasser, auch in Alkohol und wird bei 100° wasserfrei.

Essigsaures Blei, $PbC^4O^6O^4 + 3 aq$, gleichfalls zwei- und eingliedrige Krystalle bildend, wird als Bleizucker (wegen seines süfslichen Geschmacks) im Grofsen durch Auflösen von Bleiglätte in verdünnter Essigsäure dargestellt. Löst sich leicht in Wasser und giebt beim Erhitzen Bleioxyd, Aceton und Kohlensäure. Seine Auflösung nimmt Bleioxyd auf, reagirt alkalisch (Bleiessig) und enthält dann ein amorphes basisches Salz.

Essigsaures Kupfer, $CuC^4H^6O^4 + aq$, (krystallisirter Grünspahn), zwei- und eingliedrige dunkelgrüne Krystalle, die in Wasser minder leicht löslich sind. In niederer T. schiefst ein blaues zweigliedriges Hydrat mit 5 Mol. Wasser an. — Unter Grünspahn versteht man Gemenge basischer Salze, welche, namentlich im südlichen Frankreich, dadurch erhalten werden, dafs man Kupferplatten mit in Essig getränkten Tüchern oder mit Weintrestern in Berührung läfst. Mit Wasser behandelt, löst er sich theilweise auf. — Arsenigessigsaures Kupfer oder Schweinfurter Grün, eine glänzende grüne Farbe, stellt man durch Kochen von arseniger Säure mit Grünspahn und Wasser unter Zusatz von Essig dar.

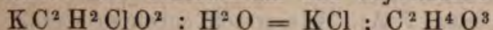
Essigsaures Methyl, $\left.\begin{matrix}CH^3\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O$, durch Destillation von einem essigsauren Salz mit Holzgeist und Schwefelsäure. Flüssig, von angenehmem Geruch, siedet bei 55°.

Essigsaures Aethyl, $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O$ oder Essigäther, auf gleiche Weise mittelst Alkohol; dünnflüssig, angenehm riechend, V. G. 0,905 bei 17°, siedet bei 74° (77°). Löst sich in 11 Th. Wasser, mit welchem er sich allmälig in Essigsäure und Alkohol umsetzt. Durch starke Basen erfolgt diese Verwandlung sofort.

Chloressigsäure. — Die 3 At. Wasserstoff des Acetyls lassen sich durch Chlor ersetzen, wodurch drei Substitutionsprodukte entstehen:

$H.(C^2H^2ClO).O$ = Chloressigsäure
$H.(C^2HCl^2O).O$ = Dichloressigsäure
$H(C^2Cl^3O).O$ = Trichloressigsäure.

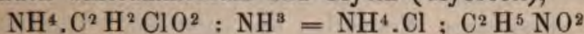
Die erste bildet sich, wenn Chlor im Sonnenlicht mit einem Ueberschufs von Essigsäuredampf zusammentrifft. Sie krystallisirt, schmilzt bei 62°, siedet bei 186°, und ist in Wasser leicht löslich. Erhitzt man die Lösung ihres Kalisalzes auf 120°, so erhält man Chlorkalium und Glycolsäure:



$$KC^2H^2ClO^2 : H^2O = KCl ; C^2H^4O^3$$

Glycolsäure.

Das Ammoniaksalz liefert mit Ammoniak unter gleichen Umständen Chlorammonium und Glycin (Glycocoll),

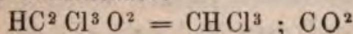


$$NH^4.C^2H^2ClO^2 : NH^3 = NH^4.Cl ; C^2H^5NO^2$$

Glycin.

Dichloressigsäure erhält man aus der vorigen durch Einwirkung von Chlor, oder durch Erwärmen von Chloralhydrat mit Silberoxyd und Aether. Flüssig; V. G. 1,52 bei 15°, Siedep. 195°, in der Kälte krytallisirend.

Trichloressigsäure entsteht aus Essigsäure und überschüssigem Chlor oder aus dem Chlorkohlenstoff C^2Cl^4 und Wasser, in beiden Fällen unter Mitwirkung des Sonnenlichts. Krystallisirt, zerfliefst, schmilzt bei 46°, siedet bei etwa 196° und giebt lösliche Salze. Durch Natriumamalgam, durch Zink oder durch den elektrischen Strom wird sie wieder zu Essigsäure. Mit Kalilauge oder Ammoniak erwärmt, liefert sie Chloroform und Kohlensäure:



$$HC^2Cl^3O^2 = CHCl^3 ; CO^2$$

wobei aus dem Chloroform dann Ameisensäure entsteht, wenn man HKO angewandt hat (S. 263).

Die Entdeckung der Trichloressigsäure veranlafste Dumas zur Aufstellung seiner Substitutionstheorie, welche einen der ersten Schritte in der neueren organischen Chemie bezeichnet.

Thiacetsäure $\left.\begin{matrix} H \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} S$, die der Essigsäure entsprechende Sulfosäure, entsteht aus Essigsäure und Schwefelphosphor, oder aus Acetylchlorid und Kaliumhydrosulfür. Flüssig, zugleich nach Essig und Schwefelwasserstoff riechend, bei 93° siedend und in Wasser löslich.

Acetylchlorid, $C^2H^3O.Cl$, bildet sich aus Chlorphosphor und Essigsäure, ist dünnflüssig, siedet bei 55°, und giebt mit Wasser Essig- und Chlorwasserstoffsäure. Mit Chlo

im Sonnenlicht bildet es ein Substitutionsprodukt, Chloracetylchlorid, $C^2H^2ClO.Cl$; aufserdem existirt ein Trichloracetylchlorid, $C^2Cl^3O.Cl$. Beide liefern mit Wasser die entsprechenden Chloressigsäuren.

Aldehyd (Acetaldehyd). — Wenn dem Alkohol bei der Oxydation blos 2 At. Wasserstoff entzogen werden, so entsteht Aldehyd (S. 258). Es ist daher C^2H^4O. Zu seiner Darstellung erwärmt man ein Gemisch von wässerigem Alkohol, Schwefelsäure und Mangansuperoxyd, wobei aufserdem Acetal, Essigsäure, Essigäther etc. entstehen. Man rectificirt das Destillat über Chlorcalcium, mischt es mit Aether und leitet Ammoniak ein. Die entstehenden Krystalle von Aldehydammoniak destillirt man hierauf mit verdünnter Schwefelsäure. Das Aldehyd ist dünnflüssig, riecht erstickend, wiegt 0,8 und siedet schon bei 21°. Es löst sich in Wasser und geht an der Luft in Essigsäure über. Beim Aufbewahren verwandelt es sich in krystallisirtes Metaldehyd, welches ohne zu schmelzen, bei 120° sublimirt und unlöslich ist. Eine andere polymere flüssige Modification, Paraldehyd, krystallisirbar und bei 124° siedend, ist $C^6H^{12}O^3$.

Aldehydammoniak, $\left.\begin{matrix}C^2H^4O\\NH^3\end{matrix}\right\}$, rhomboedrische Krystalle von unangenehmem Geruch bildend, schmilzt in der Hitze, löst sich in Wasser und färbt sich mit der Zeit braun. Man könnte es als $NH^4.C^2H^3O$, Acetylammonium, betrachten.

Aldehydauflösungen reduciren Silbersalze unter Abscheidung eines Silberspiegels. Mit Natriumamalgam liefern sie Alkohol.

Man betrachtet das Aldehyd gewöhnlich als Acetylwasserstoff, $H.C^2H^3O$. Demgemäfs giebt es mit Chlor Acetylchlorid. Durch Schwefelwasserstoff wird es in eine Basis Thialdin, verwandelt.

Chloral, C^2HCl^3O, bildet sich bei fortgesetztem Einleiten von Chlor in Alkohol. Eine durchdringend riechende Flüssigkeit von 1,5, bei 94°,5 siedend. Mit 1 Mol. Wasser bildet es das krystallisirende Chloralhydrat, welches als schlafbeförderndes Mittel neuerdings angewendet wird. Das Chloral wird als Trichloraldehyd, $H.C^2Cl^3O$, betrachtet

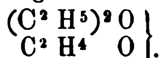
verhält sich gegen Ammoniak und Silbersalze ähnlich dem Aldehyd und wird durch Alkalien zu Chloroform (S. 262) und Ameisensäure:



$$HC^2Cl^3O : HKO = CHCl^3 ; KCHO^2$$

Chloroform. Ameisens. Kali.

Acetal, $C^6H^{14}O^2$, ist ein Nebenprodukt der Aldehydbereitung, entsteht auch aus Alkohol und Aldehyd bei 100°. Flüssig, von angenehmem Geruch, bei 104° siedend, in 18 Th. Wasser löslich, giebt mit Chlorwassertoff Chloräthyl, und wird als eine Verbindung von Aether und Aldehyd betr achtet:



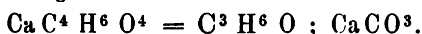
$$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)^2O\\ C^2H^4\ \ O\end{matrix}\right\}.$$

Aceton, C^3H^6O. — Bei der trockenen Destillation essigsaurer Salze (S. 275), des Holzes, (daher im Holzessig), der Weinsäure, des Zuckers, oder wenn die Dämpfe von Essigsäure durch ein glühendes Rohr geleitet werden, entsteht dieser Körper:



$$2C^2H^4O^2 = C^3H^6O ; H^2O ; CO^2.$$

Essigsäure.



$$CaC^4H^6O^4 = C^3H^6O ; CaCO^3.$$

Essigs. Kalk.

Flüssig, angenehm riechend, V. G. 0,814 bei 0°, bei 56° siedend, in Wasser löslich.

Das Aceton ist der Ausgangspunkt zahlreicher Substitutionsprodukte und Derivate. Es ist isomer mit dem Propylenoxyd.

Propyl. C^3H^7.

Bei der Gährung bilden sich neben dem gewöhnlichen oder Aethylalkohol kleine Mengen von Alkoholen von höherem Kohlenstoffgehalt: Propyl-, Butyl-, Amylalkohol u. s. w. Durch ihren unangenehmen Geruch und Geschmack und ihre geringere Flüchtigkeit geben sie sich zu erkennen. Man nennt sie gewöhnlich Fuselöle und befreit den Branntwein von ihnen durch Schütteln mit Holzkohle. Neben ihnen kommen selbst die durch ihre Oxydation entstandenen Säuren und gewisse Aether derselben im rohen Branntwein vor.

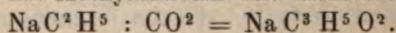
Propylalkohol $C^3H^8O = H.O.(C^3H^7)$. Läfst sich

aus gewöhnlichem Branntwein, und oft reichlich aus dem Weintresterbranntwein durch fraktionirte Destillation abscheiden. Er hat einen nicht unangenehmen Geruch, ein V. G. von 0,80 bei 15°, ist optisch linksdrehend, siedet bei 98° und löst sich in Wasser auf. Synthetisch erhält man ihn aus seinem Aldehyd durch Natriumamalgam.

Isopropylalkohol oder sekundärer Propylalkohol, welcher ebenfalls im rohen Branntwein vorkommen soll, wird erhalten, indem man Glycerin mit Jodwasserstoff behandelt und das entstehende Isopropyljodid mit Kalilauge kocht oder durch Silberoxyd zerlegt. Wird Aceton C^3H^6O mit Natriumamalgam zusammengebracht, so entsteht derselbe Körper. Er gleicht dem primären Alkohol sehr, hat fast dasselbe V. G. (0,79 bei 15°), siedet aber schon bei 83°, und giebt bei der Oxydation Aceton, und später Essigsäure und Kohlensäure.

Aus dem Propylalkohol entsteht Propyläther, $(C^3H^7)^2O$, durch Destillation mit Propyljodid und Aetzkali. Eine bei 85° siedende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit.

Durch Oxydation des primären Propylalkohols entsteht Propionsäure, $C^3H^6O^2 = H.O.(C^3H^5O)$. Sie wird aufserdem erhalten, wenn man Cyanäthyl mit einer alkoholischen Kaliauflösung kocht (S. 270), und das entstandene Kalisalz mit Schwefelsäure destillirt. Theoretisch interessant ist ihre Bildung aus Aethylnatrium und Kohlensäure:



$$NaC^2H^5 : CO^2 = NaC^3H^5O^2.$$

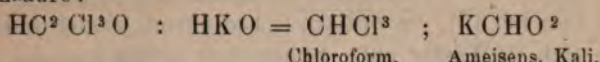
Auch aus Acrylsäure und Wasserstoff bildet sie sich (S. Allyl.). Sie riecht ähnlich der Essigsäure, hat fast genau die Dichte des Wassers, siedet bei 141° und liefert lösliche Salze.

Das Propylaldehyd, C^3H^6O, isomer dem Aceton, entsteht durch unvollständige Oxydation des Propylalkohols, sowie durch Destillation von einem propionsauren und einem ameisensauren Salze. Es siedet bei 46° und gleicht dem Acetaldehyd vollständig.

Butyl. C^4H^9.

Butylalkohol, $C^4H^{10}O = H.O.C^4H^9$, isomer mit Aethyläther. Man unterscheidet zwei primäre Butylalkohole, normalen und Isobutylalkohol. Der normale wird erhalten,

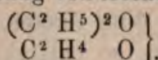
verhält sich gegen Ammoniak und Silbersalze ähnlich dem Aldehyd und wird durch Alkalien zu Chloroform (S. 262) und Ameisensäure:



$$HC^2Cl^3O \ ; \ HKO = CHCl^3 \ ; \ KCHO^2$$

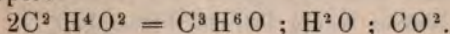
Chloroform. Ameisens. Kali.

Acetal, $C^6H^{14}O^2$, ist ein Nebenprodukt der Aldehydbereitung, entsteht auch aus Alkohol und Aldehyd bei 100°. Flüssig, von angenehmem Geruch, bei 104° siedend, in 18 Th. Wasser löslich, giebt mit Chlorwassertoff Chloräthyl, und wird als eine Verbindung von Aether und Aldehyd betr achtet:



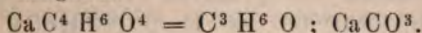
$$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)^2O \\ C^2H^4 \ \ O\end{matrix}\right\}.$$

Aceton, C^3H^6O. — Bei der trockenen Destillation essigsaurer Salze (S. 275), des Holzes, (daher im Holzessig), der Weinsäure, des Zuckers, oder wenn die Dämpfe von Essigsäure durch ein glühendes Rohr geleitet werden, entsteht dieser Körper:



$$2C^2H^4O^2 = C^3H^6O \ ; \ H^2O \ ; \ CO^2.$$

Essigsäure.



$$CaC^4H^6O^4 = C^3H^6O \ ; \ CaCO^3.$$

Essigs. Kalk.

Flüssig, angenehm riechend, V. G. 0,814 bei 0°, bei 56° siedend, in Wasser löslich.

Das Aceton ist der Ausgangspunkt zahlreicher Substitutionsprodukte und Derivate. Es ist isomer mit dem Propylenoxyd.

Propyl. C^3H^7.

Bei der Gährung bilden sich neben dem gewöhnlichen oder Aethylalkohol kleine Mengen von Alkoholen von höherem Kohlenstoffgehalt: Propyl-, Butyl-, Amylalkohol u. s. w. Durch ihren unangenehmen Geruch und Geschmack und ihre geringere Flüchtigkeit geben sie sich zu erkennen. Man nennt sie gewöhnlich Fuselöle und befreit den Branntwein von ihnen durch Schütteln mit Holzkohle. Neben ihnen kommen selbst die durch ihre Oxydation entstandenen Säuren und gewisse Aether derselben im rohen Branntwein vor.

Propylalkohol $C^3H^8O = H.O.(C^3H^7)$. Läfst sich

C^8H^{18}, eine dünnflüssige Substanz, V. G. 0,89 bei 15°, 108° (nach anderen Angaben bei 119 oder bei 125°) sied

Butylwasserstoff, C^4H^{10}, existirt in zwei isom Formen, deren eine mit dem Diäthyl (S. 259) identisch und im rohen Steinöl vorkommt.

Buttersäure, $C^4H^8O^2 = H.O.(C^4H^7O)$, ist das dationsprodukt des Butylalkohols. Die aus dem norm entstehende Buttersäure wurde zuerst in der Butter nac wiesen, welche ein Gemenge mehrerer Fette ist, welche der Behandlung mit starken Basen (Verseifung) Salze Fettsäuren liefern. Bei der Zersetzung dieser Salze d Schwefelsäure werden die Säuren frei, und die flüchtigste welchen die Buttersäure gehört, gehen bei der Destill über. Ferner entsteht Buttersäure (neben Milchsäure), eine Zuckerlösung mit faulendem Käse einer T. von 30° gesetzt wird (Milch- oder Buttersäuregährung). Sie ist fl hat den Geruch der ranzigen Butter, erstarrt in der wiegt 0,96 bei 165°, siedet bei 156° (oder 162°) und lös in Wasser auf. Ihre Salze sind leicht löslich. Mit bildet sie Substitutionsprodukte. Auf ähnliche Art wi der Essigsäure entsteht das Anhydrid, $(C^4H^7O)^2O$, ähnlich riechende, bei 190° siedende Flüssigkeit.

Aus dem Isobutylalkohol entsteht die Isobutters minder unangenehm riechend, V. G. 0,96 bei 0°, bei 15 dend, und überhaupt der vorigen sehr ähnlich.

Buttersaures Aethyl (Butteräther), C^6H^{12} $\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^4H^7O \end{matrix}\right\} O$, durch Erhitzen von Buttersäure mit Alkoh Schwefelsäure, ist eine Flüssigkeit, welche an den Geru Ananas erinnert, ein V. G. = 0,9, einen Siedepunkt = (oder 121°) hat, und sich in Wasser kaum auflöst. Si im unreinen Zustande (Rumessenz) zum Versatz von Ru Darstellung von Liqueuren, Limonaden und Parfümerie wendet. Die entsprechende Verbindung der Isobutte wiegt 0,89 und siedet bei 110°.

Butyraldehyd, C^4H^8O. Das aus normalem A siedet bei 75°, das aus Isobutylalkohol bei 62°.

Amyl. C^5H^{11}.

Amylalkohol, $C^5H^{12}O$. In Folge der Isomerie giebt es hier noch zahlreichere Verbindungen wie beim Butyl.

Primärer Amylalkohol, H. O. (C^5H^{11}). a. Normaler. Er wird aus normaler Valeriansäure (die aus Cyanbutyl entstanden ist) erhalten, riecht durchdringend, und siedet bei 137°. b. Isoamylalkohol ist der Hauptgemengtheil des gewöhnlichen Fuselöls, riecht unangenehm, wiegt 0,818 bei 15° erstarrt bei −20° und siedet bei 133°. In Wasser ist er wenig löslich. Er besteht aus einem optisch linksdrehenden und einem inaktiven Antheil, welche sich durch gewisse Mittel nach trennen lassen.

Als sekundäre Amylalkohole bezeichnet man zwei Verbindungen, deren eine bei 108°, die andere bei 123° siedet.

Auch ein tertiärer Amylalkohol, bei 100° siedend, ist bekannt.

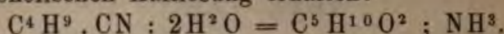
Amyläther, $(C^5H^{11})^2O$, durch Destillation von Amylalkohol mit Schwefelsäure. Der aus Isoamylalkohol siedet bei 176°. — Behandelt man Jodäthyl mit Natriumamyl, oder Jodamyl mit Natriumäthyl, so entsteht Aethylamyläther, $\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^5H^{11} \end{matrix}\right\} O$.

Beim Vermischen von Amylalkohol und Schwefelsäure bildet sich Amylschwefelsäure, welche der Aethylschwefelsäure sehr ähnlich ist. — Die zusammengesetzten Aether des Amyls, die Chlor-, Brom-, Jod-, Cyan- und Schwefelverbindungen, sind analog denen des Aethyls.

Amyl. Aus Jodamyl und Natrium- oder Zinkamalgam entsteht, gleichwie bei der Elektrolyse der Capronsäure, das Diamyl $C^{10}H^{22}$ — Aus Zinkamyl und Wasser, oder aus Jodamyl, Zink und Wasser erhält man Amylwasserstoff C^5H^{12}, eine ätherartige bei etwa 30° siedende Flüssigkeit, die auch einen Gemengtheil des rohen Steinöls und der Steinkohlentheeröle ausmacht.

Durch Oxydation der primären Amylalkohole entsteht Valeriansäure, $C^5H^{10}O^2 = H.O.(C^5H^{10}O)$.

Normale Valeriansäure wird aus Cyanbutyl und einer alkoholischen Kalilösung erhalten:



$$C^4H^9.CN : 2H^2O = C^5H^{10}O^2 ; NH^3.$$

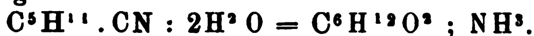
Sie erinnert im Geruch an Buttersäure und siedet erst bei 185°. — Isovaleriansäure entsteht durch Oxydation des Isoamylalkohols (durch Platinschwarz, Destillation mit Chromsäure etc.) und findet sich in der Baldrianwurzel (Valeriana officinalis), im Delphinthran etc. Flüssig, von eigenthümlichem Geruch, V. G. 0,95, Siedepunkt 173°. Sie löst sich in 30 Th. Wasser und giebt lösliche Salze. Ihre Aether besitzen einen Obst- oder Fruchtgeruch, wie z. B. das isovaleriansaure Aethyl, $C^7H^{14}O^2 = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^5H^9O \end{matrix}\right\} O$, welches bei 133° siedet. — Valeraldehyd, $C^5H^{10}O$. Das dem Isoamylalkohol entsprechende bildet sich gewöhnlich neben Valeriansäure. Es riecht angenehm, siedet bei 98° und löst sich im Wasser wenig auf.

Alkohole und Säuren von höherem Kohlenstoffgehalt.

Mit der Zunahme des Kohlenstoffs nimmt die Flüchtigkeit der Alkohole sowie der Säuren ab, die letzteren sind bei mittlerer T. fest. Schon die Butter- und Valeriansäure sind Bestandtheile von Fetten; es sind aber insbesondere die kohlenstoffreichsten Glieder, welche in den wichtigsten Fetten vorkommen, also Fettsäuren heifsen, obwohl man diesen Namen ganz unpassend auf die ganze mit der Ameisensäure beginnende Reihe übertragen hat. Wir führen nur einige der hervorragendsten Glieder dieser grofsen Reihe an.

Hexylalkohol (Caproylalkohol), $C^6H^{14}O$. Ein primärer kommt im Fuselöl des Weintresterbranntweins vor und siedet bei 150°. Ein secundärer läfst sich aus Mannit darstellen und siedet bei 137°. — Hexylwasserstoff, C^6H^{14} ein Gemengtheil des Steinöls, siedet bei 68°. — Capronsäure, $C^6H^{12}O^2$, ist das Oxydationsprodukt des Alkohols, zugleich ein Bestandtheil der Fette (Butter, Kakaobutter), riecht eigenthümlich, erstarrt bei 5° und siedet bei 194°.

pronsäure entsteht ferner aus Cyanamyl und alkoholischer **lilösung:**



$$C^5H^{11}.CN : 2H^2O = C^6H^{12}O^2 ; NH^3.$$

Heptylalkohol (Oenanthylalkohol), $C^7H^{16}O$, und **ptylwasserstoff**, C^7H^{16}, sind Begleiter des vorherge-iden. — **Oenanthsäure**, $C^7H^{14}O^2$, bildet sich bei der ydation des Ricinusöls, riecht unangenehm und siedet i 152°.

Octylalkohol (Caprylalkohol), $C^8H^{18}O$, entsteht neben m vorigen beim Erhitzen von Ricinusöl mit Aetzkali. Siede-ınkt 178°. — **Caprylsäure**, $C^8H^{16}O^2$, begleitet Caproyl-ure in der Butter etc., schmilzt bei 10° und siedet bei etwa ›0°.

Fette.

Die Thier- und Pflanzenfette sind theils feste, theils flüs-ige (fette Oele), im reinen Zustande weifse, geruch- und ge-hmacklose, in Wasser unlösliche Körper, welche leichter ls Wasser sind. Jedes Fett ist in der Regel ein Gemenge ›n mehreren Fetten, welche zwar im Schmelzpunkt verschie-en sind, sich aber kaum trennen lassen. Das Verhältnifs ır schwerer schmelzbaren (Stearin, Palmitin) und der bei ›wöhnlicher T. flüssigen (Olein) bedingt die Consistenz des emenges.

Die Fette sind zusammengesetzte Aether; der entspre-ıende Alkohol ist für die grofse Mehrzahl das Glycerin, des-n 3 Wasserstoffatome durch ein Säureradikal ersetzt sind, ner jener mit der Ameisensäure beginnenden Säuren, $H^{2n}O^2$, angehörig, und zwar den speciell als Fettsäure be-ichneten Gliedern von höherem Kohlenstoffgehalt, von der ıttersäure anfangend. Die wichtigsten sind:

Palmitinsäure	$C^{16}H^{32}O^2$
Stearinsäure	$C^{18}H^{36}O^2$
Oelsäure	$C^{18}H^{34}O^2$

tztere durch ein Weniger von 2H aus jener Reihe heraus-etend.

Das Verhalten der Fette gegen starke Basen ist das der ısammengesetzten Aether; es entsteht ein fettsaures Salz und

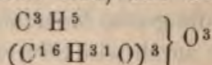
der Alkohol, das Glycerin, wird frei. Dieser Proceſs heiſst Verseifung, das fettsaure Salz Seife. Die Alkalien, Kalk und Bleioxyd dienen zur Verseifung der Fette, allein nur die ersteren geben in Wasser lösliche, eigentliche Seifen.

Für die technische Gewinnung der festen Fettsäuren als Material für Kerzen werden die Fette durch Kalk verseift, die Kalkseife wird durch Schwefelsäure zersetzt. — Die Fettsäuren werden aus den Fetten ferner durch Erhitzen derselben mit Schwefelsäure oder mit überhitztem Wasserdampf gewonnen.

Bei 300° zersetzen sich die Fette und geben Säuren, Acrolein, Kohlenwasserstoffe, überhaupt Gase, welche mit stark leuchtender Flamme verbrennen.

Die meisten Fette verändern sich an der Luft; sie werden ranzig, d. h. es wird etwas Fettsäure frei, die, wenn flüchtig, sich durch ihren Geruch verräth. Manche fette Oele (Leinöl) trocknen an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff ein, dienen daher zu Firnissen.

Palmitin, $C^{51}H^{98}O^{6}$, ist ein Gemengtheil der meisten Fette, reichlich im butterähnlichen Palmöl (von Elais guineensis). Man preſst dasselbe wiederholt, wäscht den festen Theil mit Alkohol und löst den Rückstand in Aether, aus welchem das Palmitin krystallisirt. Es ist selbst in kochendem Alkohol wenig löslich. Palmitin ist Glycerin, in welchem die 3H durch das Rad. von 3 Mol. Palmitinsäure, $H.O(C^{16}H^{31}O)$ ersetzt sind, also Tripalmitin,



$$\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ (C^{16}H^{31}O)^3 \end{matrix}\right\} O^3$$

und wird künstlich rein erhalten dadurch, daſs man die Säure mit überschüssigem Glycerin auf 270° erhitzt. Auf diese Weise erhält man auch Dipalmitin und Palmitin, in welchen zwei, resp. ein At. Säureradikal und ein, resp. 2 At. Wasserstoff enthalten sind.

Palmitinsäure, $C^{16}H^{32}O^{2}$, erhält man aus Palmöl u. s. w., indem man dasselbe mit Kalilauge verseift, die Seife aus ihrer Lösung durch Kochsalz abscheidet und mit Chlorwasserstoff zersetzt. Hierdurch werden Palmitin- und Stearinsäure frei, zu deren Trennung zwei Methoden dienen. Entweder löst man beide Fettsäuren in Alkohol auf und läſst

onirt krystallisiren, wobei zuerst Stearinsäure anschieſst. durch Wiederholung die einzelnen Anschüsse allmälig nigt werden. Oder man setzt zur Auflösung der Seife lkohol eine alkoholische Auflösung von essigsaurer Maa und zwar in verschiedenen Intervallen: auch hier fällt st stearinsaure, zuletzt palmitinsaure Magnesia, und wieolte Operationen führen schlieſslich zur Reindarstellung einzelnen Fettsäuren.

Palmitinsäure krystallisirt in feinen Nadeln, löst sich in hol (die Auflösung der Fettsäuren reagirt sauer), und ilzt bei 62°.

Stearin, $C^{57}H^{110}O^{6}$, aus festen Fetten, welche es wiegend enthalten, ähnlich wie Palmitin darstellbar. Krysirt, schmilzt bei 66°, verhält sich übrigens jenem nahe ch. Es ist Tristearin, d. h.

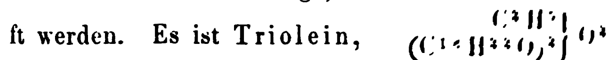


$$\left.\begin{matrix}C^3H^5\\(C^{18}H^{35}O)^3\end{matrix}\right\}O^3$$

seiner künstlichen Darstellung, so wie von der des Diarins und Stearins gilt das oben Gesagte.

Stearinsäure, $C^{18}H^{36}O^{2}$, wird auf angegebene Weise Palmitinsäure geschieden, krystallisirt in Blättchen, und milzt bei 69.

Olein (Elain), $C^{57}H^{104}O^{6}$, ist ein Hauptgemengtheil siger Fette, z. B. des Baum- oder Olivenöls und des Fischans. Man trennt es von den darin enthaltenen festen Fetdurch Abkühlen, wobei jene krystallisiren oder durch gedes Erhitzen mit Kalilauge, wobei dieselben zunächst ver-



ft werden. Es ist Triolein, $\left.\begin{matrix}C^3H^5\\(C^{18}H^{33}O)^3\end{matrix}\right\}O^3$

ssig, aber an der Luft oxydirbar.

Oelsäure, $C^{18}H^{34}O^{2}$, 2 At. H weniger enthaltend als arinsäure, wird erhalten, indem man ein oleinreiches Fett Bleioxyd verseift, das Gemenge von Bleiseifen mit Aether andelt, welcher ölsaures Blei löst, und dies mit Chlorsserstoffsäure zersetzt. Nadelförmige Krystalle, welche bei schmelzen; die flüssige Säure erstarrt erst bei 4°. An Luft zieht sie Sauerstoff an, wird gelb und riechend. Sie leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Erhitzen mit tzkali liefert sie Palmitinsäure, Essigsäure und Wasserstoff.

Die eigentlichen Seifen sind die Kali- und Natronsalze dieser drei Fettsäuren: Natron giebt härtere Seifen wie Kali; Stearinsäure die festesten, Oelsäure die weichsten, daher die Schmierseife (grüne und schwarze Seife) wesentlich ölsaures Kali ist. Kaliseifen werden bei der Darstellung aus ihrer Auflösung durch Zusatz von Kochsalz abgeschieden, und dabei theilweise in Natronseife verwandelt.

Die Wirksamkeit der Seifen ist eine chemische und eine mechanische; jene basirt auf dem Freiwerden von Alkali beim Auflösen der Seife in vielem Wasser, wobei sich feine perlglänzende Blättchen von saurem fettsaurem Alkali abscheiden.

Wallrath (Sperma ceti) ein in der Schädelhöhle des Pottfisches (Physeter macrocephalus) enthaltenes flüssiges Fett, welches an der Luft krystallinisch erstarrt und bei 44° schmilzt, ist kein Glycerinäther, sondern palmitinsaures Cetyl. Kocht man es mit einer alkoholischen Kalilösung, so scheidet sich Cetylalkohol, $C^{16}H^{34}O = H.O\ (C^{16}H^{33})$, ab, fest, bei 50° schmelzend, flüchtig. Das Wallrath selbst ist mithin



$$C^{32}H^{64}O \quad = \quad \left.\begin{matrix} C^{16}H^{33} \\ C^{16}H^{31} \end{matrix}\right\} O$$

Wachs. — Die verschiedenen Wachsarten sind Fette, welche sich theilweise von anderen Fettsäuren oder Alkoholen ableiten.

Bienenwachs besteht aus mehreren Verbindungen, hauptsächlich aus Myricin, $\left.\begin{matrix} C^{30}H^{61} \\ C^{16}H^{31}O \end{matrix}\right\} O$, d. h. palmitinsaurem Myricyl, aus dessen Zersetzung der Myricylalkohol, $C^{30}H^{62}O$ hervorgeht, ein bei 85° schmelzender Körper.

Chinesisches Wachs, eine krystallinische gelbliche Masse, ist cerotinsaures Ceryl. Durch Verseifung erhält man die Cerotinsäure $C^{27}H^{54}O^{2}$ und den Cerylalkohol $C^{27}H^{56}O$, bei 79° schmelzend.

B. Dihydrische Alkohole (Glycole) und Säuren.

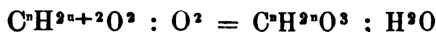
Die dihydrischen Alkohole sind die Hydroxyde zweiwerthiger Alkoholradikale $C^{n}H^{2n}$. Sie enthalten Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnifs wie die entspre-

henden monohydrischen Alkohole, jedoch ein At. Sauerstoff mehr; sie sind also $C^nH^{2n+2}O^2$. Man nennt sie gewöhnlich Glycole.

Ihre Aether oder die Oxyde ihrer Radikale sind $C^nH^{2n}O$ und isomer den Aldehyden der monohydrischen Alkohole.

Ihre Radikale sind im freien Zustande bekannt. Sie bilden sich oft aus den einwerthigen Radikalen C^nH^{2n+1} durch Verlust von 1 At. Wasserstoff. Umgekehrt entstehen aus ihnen durch die Wirkung von Chlor- (Brom- Jod-) wasserstoff Chloride etc. der einwerthigen Radikale.

Durch Oxydation, d. h. durch Einwirkung von 1 Mol. = 2 At. Sauerstoff verwandeln sie sich in Säuren von gleichem Kohlenstoffgehalt und von der allgemeinen Form $C^nH^{2n}O^3$.



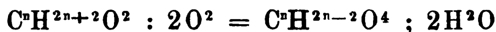
$$C^nH^{2n+2}O^2 : O^2 = C^nH^{2n}O^3 ; H^2O$$

Alkohol Säure

Auch sie unterscheiden sich von den Säuren $C^nH^{2n}O^2$ der monohydrischen Alkohole durch ein Mehr von 1 At. Sauerstoff.

Diese Säuren (Glycolsäure, Milchsäure etc.) enthalten zwar 2 At. Wasserstoff aufserhalb des Radikals, $H^2.O^2.(C^nH^{2n-2})$, allein in der Regel treten sie monohydrisch auf, d. h. nur 1 At. H ist durch Metalle ersetzbar. Da nun auch 1 At. H in ihnen sich leicht durch Alkoholradikale ersetzen läfst, so schreibt man den zwei Wasserstoffatomen einen elektrochemischen Gegensatz zu.

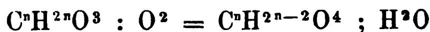
Durch die Wirkung von 2 Mol. = 4 At. Sauerstoff entsteht aus den dihydrischen Alkoholen eine zweite Reihe von Säuren $C^nH^{2n-2}O^4$, deren erstes Glied die Oxalsäure bildet:



$$C^nH^{2n+2}O^2 : 2O^2 = C^nH^{2n-2}O^4 ; 2H^2O$$

Alkohol Säure

Diese Säuren sind dihydrisch. Sie entstehen natürlich auch durch weitere Oxydation der zuerst erwähnten Säuren:



$$C^nH^{2n}O^3 : O^2 = C^nH^{2n-2}O^4 ; H^2O$$

Säure Säure

In einzelnen Fällen treten bei der Oxydation noch Säuren anderer Art auf.

Methylen CH^2.

Der Methylenalkohol CH^4O^2 ist für sich noch nic dargestellt.

Aethylen C^2H^4.

Aethylen ist das ölbildende Gas (S. 113).

Aethylenchlorid, $C^2H^4Cl^2$, ist das sogenannte O des ölbildenden Gases, eine Flüssigkeit von ätherischem G ruch, V. G. 1,27 bei 0°, siedet bei 83°. Durch Erhitzen m alkoholischer Kalilösung entsteht Vinylchlorid C^2H^3(ein bei — 18° condensirbares Gas. Durch Behandlung n Chlor gehen aus beiden Körpern Substitutionsprodukte folge der Art hervor:

Aus $C^2H^4Cl^2$	Aus C^2H^3Cl
$C^2H^3Cl^3$	$C^2H^2Cl^2$
$C^2H^2Cl^4$	C^2HCl^3
C^2HCl^5	C^2Cl^4
C^2Cl^6	

Aus dem Vinylchlorid entsteht durch Kalilösung Acetyl C^2H^2 (S. 302).

Aethylenalkohol (Glycol), $C^2H^6O^2 = H^2.O^2.(C^2H$ Erhitzt man Aethylenbromid mit essigsaurem Kali und A kohol, so entsteht essigsaures Glycol. Wird dieses durch e starke Basis zersetzt, so wird Aethylenalkohol frei. Flüss geruchlos, süfs schmeckend, V. G. 1,125 bei 0°, Sied. 197°, Wasser löslich. Wird durch Platinschwarz zu Glycolsä oxydirt, ebenso durch Salpetersäure; durch weitere Oxydat entsteht Oxalsäure.

Durch Natrium wird der Wasserstoff successiv erset dadurch entstehen

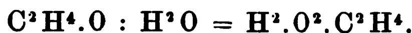
$HNa.O^2.(C^2H^4)$	$Na^2.O^2.(C^2H^4)$
Natriumglycol	Dinatriumglycol.

Behandelt man diese Körper mit Jodäthyl, so entstehen G cole, in welchen der Wasserstoff durch Aethyl ersetzt ist:

$H.(C^2H^5).O^2.(C^2H^4)$	$(C^2H^5)^2.O^2.(C^2H^4)$
Aethylglycol	(Diäthylglycol).

*) Isomer mit Acetal.

Aethylenäther (Aethylenoxyd oder Glycoläther), $C^2H^4.O$. Wird Glycol mit Chlorwasserstoff gesättigt und erhitzt, so entsteht ein Oxychlorid, H, Cl. O. (C^2H^4), welches mit Aetzkali das Aethylenoxyd liefert. Flüssig, siedet bei 30°,5, löst sich in Wasser. Ist isomer mit Aldehyd. Mit Wasser bildet es Glycol:



$$C^2H^4.O : H^2O = H^2.O^2.C^2H^4.$$

Zugleich aber bilden sich Verbindungen des Alkohols mit 1 oder 2 Mol. des Aethers;



$$\left.\begin{matrix} H^2.O^2.C^2H^4 \\ C^2H^4.O \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} H^2.O^2.C^2H^4 \\ 2(C^2H^4.O) \end{matrix}\right\}$$

welche den Verbindungen gewisser unorganischer Basen mit ihren Anhydriden, z. B.

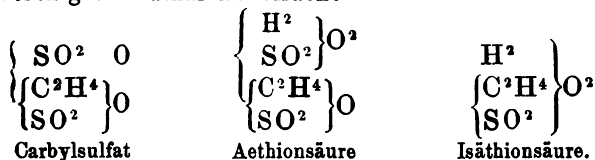


$$\left.\begin{matrix} H^2O^2Pb \\ PbO \end{matrix}\right\} \text{ oder } \left.\begin{matrix} H^6O^6Al \\ 2AlO^3 \end{matrix}\right\}$$

entsprechen.

Aus Aethylenoxyd und Säuren entstehen direkt zusammengesetzte Aether. Ebenso giebt es zwei Sulfuride und ein Hydrosulfür (Mercaptan) des Aethylens.

Leitet man Aethylen zu Schwefelsäureanhydrid, so entsteht Carbylsulfat, das Anhydrid der Aethionsäure, in welche es durch Wasser sich verwandelt. In beiden scheinen die zweiwerthigen Radikale SO^2 und C^2H^4 ein gepaartes zweiwerthiges Radikal zu bilden:



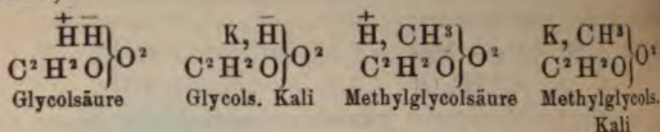
$$\left\{\begin{matrix} SO^2 \quad O \\ \left.\begin{cases} C^2H^4 \\ SO^2 \end{cases}\right\} O \end{matrix}\right. \qquad \left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H^2 \\ SO^2 \end{matrix}\right\} O^2 \\ \left.\begin{cases} C^2H^4 \\ SO^2 \end{cases}\right\} O \end{matrix}\right. \qquad \left.\begin{matrix} H^2 \\ \begin{cases} C^2H^4 \\ SO^2 \end{cases} \end{matrix}\right\} O^2$$

Carbylsulfat — Aethionsäure — Isäthionsäure.

Die letztere entsteht neben Schwefelsäure durch Kochen der Auflösung der ersten. Alle diese Körper entstehen auch aus Schwefelsäureanhydrid und abgekühltem Alkohol. — Die Isäthionsäure ist isomer mit der Aethylschwefelsäure und gleich dieser monohydrisch. Ihr Ammoniumsalz liefert beim Erhitzen Wasser und Taurin, einen in der Galle enthaltenen krystallisirten Stoff.

Während der noch unbekannte Methylenalkohol CH^4O^2 bei der Oxydation Kohlensäure CH^2O^3 liefern würde, giebt

der Aethylenalkohol oder das Glycol (s. oben S. 290) Glycolsäure $C^2H^4O^3 = H^2.O^2(C^2H^2O)$. Man stellt sie aus chloressigsaurem Kali dar (S. 277). Sie bildet sehr zerfließliche Krystalle, jedoch sind manche ihrer Salze schwer löslich. In diesen Salzen ist nur 1 At. H durch Metall ersetzt. Behandelt man aber chloressigsaures Kali mit Kaliummethyl (äthyl), so entsteht das Salz der Methyl-(Aethyl)glycolsäure,



Auch Säureradikale, z. B. Acetyl C^2H^3O, können an Stelle von H treten.

Als Glycolsäureanhydrid (Glycolid) $(C^2H^2O).O$ bezeichnet man ein weißes in kaltem Wasser unlösliches Pulver, welches neben Glycolsäure, gleichwie aus Tartronsäure bei 180° entsteht, und beim Kochen mit Wasser oder Basen sich in die Säure verwandelt.

Salpetersäure verwandelt die Glycolsäure in Oxalsäure.

Oxalsäure (Kleesäure), $C^2H^2O^4 = H^2.O^2(C^2O^2)$. Findet sich in Pflanzen, als saure Kalisalze im Sauerklee (Oxalis Acetosella) und im Sauerampfer (Rumex-Arten), als Kalksalz in vielen Pflanzen so wie im Harn und in manchen Harnsteinen; als Ammoniumsalz im Guano.*)

Oxalsäure bildet sich auf sehr vielfache Art; z. B. aus Natrium und Kohlensäure bei 360°; durch Oxydation organischer Verbindungen mit Salpetersäure (Darstellung aus Zucker), durch Erhitzen von Cellulose mit Kaliumhydroxyd. Eine Auflösung von Cyan in Wasser enthält nach einiger Zeit neben anderen Produkten Oxalsäure. Ameisensaure Salze, mit Baryumhydroxyd erhitzt, geben gleichfalls Oxalsäure. Ihre Bildung bei der Oxydation der Glycolverbindungen wurde vorher angeführt.

Man stellt sie dar entweder, indem man Kleesalz (saures oxalsaures Kali) mit einem Bleisalz fällt und den in Wasser

---

*) Oxalsaures Eisenoxydul (Humboldtit) kommt als Seltenheit in Braunkohlen vor.

;heilten Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt, r indem man Zucker mit Salpetersäure kocht.

Die wasserfreie Säure erhält man durch Erhitzen des drats oder aus der Lösung desselben in Salpetersäure. Sie let zweigliedrige, schnell trübe werdende Krystalle.

Die gewöhnliche Säure ist ein Hydrat mit 2 Mol. Wasser, let zwei- und eingliedrige Krystalle, welche bei 100° das isser verlieren, schmeckt stark sauer, wirkt in gröſserer nge giftig, löst sich in 15 Th. kalten Wassers auf und setzt sich bei raschem Erhitzen in zweifacher Art:


a) $C^2H^2O^4 = CO^2 \; ; \; CO \; ; \; H^2O$


b) $C^2H^2O^4 = CO^2 \; ; \; CH^2O^2$

Ameisensäure.

Mit Schwefelsäure erhitzt, liefert sie Kohlenoxyd und hlensäure (S. 111). Durch Oxydation (z. B. Mangansuper-yd, Uebermangansäure u. s. w.) wird sie zu Kohlensäure.

Die Oxalsäure enthält das Radikal C^2O^2, Dicarbonyl, lches gleich CO zweiwerthig ist. Sie giebt normale und ure Salze, von denen die der Alkalien, der Thonerde, des sen- und Chromoxyds gleich manchen Metalldoppelsalzen lich sind.

Oxalsaures Ammoniak. — Das normale, $Am^2C^2O^4$ aq krystallisirt zweigliedrig, das zweifach saure $HAmC^2O^4$ aq ist gleichfalls zweigliedrig; das vierfach saure, $H^3AmC^4O^8$ aq ist eingliedrig; besonders die sauren Salze sind etwas iwerlöslich.

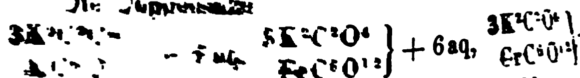
Oxalsaures Kali. — Normales, $K^2C^2O^4 + aq$ ist ei- und eingliedrig, leicht löslich. Zweifach saures, HKC^2O^4 det mehrere Hydrate, z. B. $4HKC^2O^4 + aq$ zwei- und ein-edrig, und $2HKC^2O^4 + aq$, zweigliedrige Krystalle. Vier-h saures, $H^3KC^4O^8 + 2\,aq$, ist eingliedrig, und bildet oft Hauptmasse des Kleesalzes. Die sauren Salze sind schwerer lich. Dasselbe gilt von den Natronsalzen.

Oxalsaurer Kalk, CaC^2O^4, krystallisirt mit aq zwei-edrig, mit 3 aq viergliedrig; jenes Hydrat bildet ein sel-ies Mineral, den Whewellit, beide kommen in Pflanzenzellen r. Ist in Säuren löslich.

Die Oxalate von Silber, Blei u. s. w. sind weiſse Nieder-lläge; das Eisenoxydulsalz ist gelb; die Auflösung des Eisen-

[illegible] entwickelt im Licht [illegible] setzt [illegible] ab.

Die Doppelsalze



[illegible] + 6aq, [illegible]

und die [illegible] Ammoniumsalze bilden [illegible] [illegible] Krystalle; die des [illegible] grün, die [illegible] sind blauschwarz. — Ein [illegible] mit [illegible] aq ist dimorph, regulär von [illegible] von blauer Farbe. Auch ein [illegible]-Kalisalz mit 8 aq von rothe [illegible]. Die Doppeloxalate von Kali oder Am [illegible] Uranoxyd, Antimon[illegible] [illegible] Salze.

Oxalsaures Methyl, $(CH^3)^2C^2O^4$, au[illegible] [illegible] krystallisirt zwei- un[illegible] [illegible] bei 162° und löst sic[illegible]

Oxalsaures Aethyl (Oxaläther), (C^2H^5) [illegible] Oxalsäure mit [illegible] Alkohol erhalten. Flüssig, schwach rieche[illegible] [illegible] Wasser nicht löslic[illegible] [illegible] Oxalsäure zersetzbar. [illegible] solchen von A[illegible] Niederschlag [illegible] Kalisalz der Aethe[illegible] [illegible] im freien Zustande seh[illegible] ist. Durch Einwirkung von Natriumamalga[illegible] äther entsteht die Aethylverbindung der De[illegible] [illegible], welche sich beim Erhitzen in Trau[illegible] Kohlensäure zerlegt; schon die wässerige Lö[illegible] sich beim Abdampfen in erstere und in [illegible] $C^2H^4O^3$.

Propylen. C^3H^6.

Propylen ist ein dem Aethylen ähnliches condensirbares Gas, welches sich neben jenem [illegible] setzung vieler Verbindungen bildet.

Propylenalkohol (Propylglycol), $H^2.O^2.(($

…dem Bromid ähnlich wie Aethylenalkohol. Dickflüssig, … siedend, in Wasser löslich. Durch Jodwasserstoff … in Propylalkohol verwandelt. — Propylenoxyd, …O, ist eine bei 35° siedende Flüssigkeit.

… Oxydationsprodukt des Propylenalkohols $C^3H^8O^2$ er-…die Milchsäure $C^3H^6O^3$, isomer mit dem Aldehyd …isensäure, als weiteres die Brenztraubensäure $C^3H^4O^3$ …e Malonsäure $C^3H^4O^4$.

…ilchsäure, $H^2.O^2.(C^3H^4O)$, bildet sich durch Oxyda-…es Propylenalkohols mit Hülfe von Platinschwarz, vor … aber beim Sauerwerden der Milch, durch eine Art Gäh-… des Milchzuckers. Auch die übrigen Zuckerarten gehen … gewisse Fermente (alten Käse) bei T. über 20° in Milch-…e über und sie läſst sich auf diese Art aus Rohrzucker …tellen, wenn durch Zusatz eines Oxyds (Kalk, Zinkoxyd) … Säure sofort neutralisirt wird. Aus milchsaurem Zink … sie sich dann durch Schwefelwasserstoff isoliren. In …er gewordenen Pflanzensäften (Sauerkohl), in thierischen …ssigkeiten (Magensaft) ist sie vorhanden. Sie bildet eine …rupdicke Flüssigkeit von 1,215, löst sich leicht in Wasser …d bildet lösliche Salze. Gleichwie in der Glycolsäure läſst …ch 1 At. H der Säure leicht durch Metalle ersetzen, sie ist …so gleich jener eigentlich monohydrisch; das zweite At. ist …ber leicht durch Alkohol- oder Säureradikale vertretbar (Aethyl-Acetylmilchsäure).

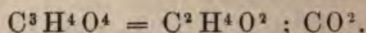
In ihren Eigenschaften sehr ähnlich, in ihren Salzen indeſs verschieden ist die aus Fleisch durch Ausziehen mit Wasser dargestellte Fleischmilchsäure, welche durch Oxydation eines isomeren Propylenalkohols entsteht, und deren Constitution anders gedacht wird.

Beim Erhitzen treten aus 2 Mol. Milchsäure successiv die Elemente von 1 und 2 Mol. Wasser aus, wodurch die Körper $C^6H^{10}O^5$ und $C^6H^8O^4$ oder $C^3H^4O^2$ entstehen, die man Milchsäureanhydrid und Lactid nennt und die durch Wasser wieder in die Säure zurückgehen.

Brenztraubensäure, $C^3H^4O^3$, entsteht bei der trocknen Destillation der Trauben- und Weinsäure, und auch durch Oxydation der Milchsäure. Flüssig, von stechendem Geruch, bei 165° siedend, ist eine monohydrische Säure und liefert

gut krystallisirende, aber auch amorphe Salze. Durch Oxydation wird sie zu Oxalsäure, durch Wasserstoff zu Milchsäure.

Malonsäure, $C^3H^4O^4$, ist das Oxydationsprodukt der Fleischmilchsäure; auch entsteht sie durch Oxydation der Aepfelsäure mittelst Chromsäure. Krystallisirt, löst sich in Wasser, und ist eine dihydrische Säure. Bei 140° schmilzt sie und zersetzt sich bald darauf in Essigsäure und Kohlensäure.



$$C^3H^4O^4 = C^2H^4O^2 \; ; \; CO^2.$$

Butylen. C^4H^8.

Man kennt einen Butylenalkohol (Butylglycol) $C^4H^{10}O^2$.

Unter den Säuren, welche 4 At. Kohlenstoff enthalten, und sich hier anreihen, nennen wir die

Bernsteinsäure, $C^4H^6O^4$, welche sich im Bernstein findet, bei der Weingährung entsteht, durch Behandlung von Aepfelsäure und Weinsäure mit Jodwasserstoff oder durch eine Gährung des rohen äpfelsauren Kalks mittelst faulendem Käse erhalten werden kann, und bei Behandlung von Aethylencyanid mit Aetzkali neben Ammoniak sich bildet. Zweigliedrige Krystalle, bei 180° schmelzend, in 5 Th. Wasser löslich. Sie ist dihydrisch, $H^2.O^2.(C^4H^4O^2)$, giebt meist lösliche Salze, und wird bei ihrem Siedepunkt, 235°, in Wasser und festes Anhydrid, $C^4H^4O^3$, zersetzt.

Amylen. C^5H^{10}.

Amylen wird aus Amylalkohol ebenso erhalten, wie Aethylen aus Aethylalkohol. Bei 35° siedende Flüssigkeit.

Amylenalkohol (Amylglycol), $C^5H^{12}O^2$, sowie hierher gehörige Säuren, z. B. Valerolactinsäure, $C^5H^{10}O^3$, Lipin- und Brenzweinsäure, $C^5H^8O^4$, sind bekannt, welche letztere beim Erhitzen der Weinsäure und aus Propylencyanid erhalten wird.

Die Reihe der Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n} setzt sich noch weiter fort, und enthält flüssige und feste Körper, deren viele bei der trocknen Destillation organischer Körper entstehen, daher sie sich in dem Theer und den Gasen finden. Hierher

gehören auch die Kohlenwasserstoffe des Steinöls und des Paraffins.

Aepfelsäure. Weinsäure. Citronensäure.

Diese drei Säuren sind die wichtigsten Pflanzensäuren, stehen aber auch mit den zuvor abgehandelten in bestimmter Beziehung. Namentlich vergleichen sich

Bernsteinsäure	$C^4H^5O^4$
Aepfelsäure	$C^4H^6O^5$
Weinsäure	$C^4H^6O^6$

so dafs die Constitution dieser Säuren, d. h. ihrer Radikale eine sehr ähnliche ist.

Aepfelsäure, $C^4H^6O^5$, findet sich in vielen sauren Früchten; bildet sich beim Kochen von Brombernsteinsäure mit Wasser und Silberoxyd. Krystallisirt undeutlich, zieht Wasser an und zerfliefst. Ihre Auflösung ist optisch linksdrehend, doch giebt es auch eine optische inactive Säure (aus ebensolcher Asparaginsäure), wozu die aus Bernsteinsäure zu gehören scheint. Sie schmilzt bei 100°, und ist dihydrisch, $H^2.O^2.(C^4H^4O^3)$.

Das saure äpfelsaure Ammoniak, $(H,Am)C^4H^4O^5$, der gewöhnlichen Säure krystallisirt wasserfrei zweigliedrig, hemimorph und vielleicht auch hemiedrisch, das der optisch inactiven mit 1 Mol. Wasser zwei- und eingliedrig.

Die Bildung von Bernsteinsäure aus Aepfelsäure s. S. 296, desgleichen der Malonsäure S. 296.

Bei 150° zersetzt sie sich in Wasser und Fumarsäure, $C^4H^4O^4$, welche in Fumaria und anderen Pflanzen vorkommt. Krystallisirbar, etwas schwer löslich, dihydrisch. Verwandelt sich bei 200° in die isomere aber leicht lösliche Maleinsäure, welche bei 130° schmilzt, und wieder in Furmarsäure zurückgeführt werden kann. Beide geben mit Wasserstoff im Entstehungsmoment Bernsteinsäure.

Weinsäure, $C^4H^6O^6$, gleichfalls in Früchten sehr verbreitet. Das aus dem Wein sich abscheidende zweifach weinsaure Kali, der Weinstein, wird mit kohlensaurem Kalk gesättigt, mit Chlorcalcium gefällt, und der weinsaure Kalk mit Wasser und Schwefelsäure digerirt. Sie bildet sich neben

Schleimsäure beim Behandeln von Milchzucker mit Salpetersäure, und aus Dibrombernsteinsäure durch Kochen mit Wasser und Silberoxyd. Sie krystallisirt zwei- und eingliedrig hemimorph, vielleicht auch hemiedrisch, löst sich leicht in Wasser, und dreht in dieser Lösung die Polarisationsebene nach rechts. Sie ist dihydrisch, $H^2.O^2.(C^4H^4O^4)$, und bildelt normale und saure Salze.

Weinsaures Kali. Das normale, $K^2C^4H^4O^6$, ist leicht löslich, krystallisirt mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser zwei- und eingliedrig, hemiedrisch und hemimorph. Das saure $HKC^4H^4O^6$ ist der Weinstein (Cremor tartari), krystallisirt zweigliedrig, mit Neigung zur Hemiedrie, löst sich erst in 250 Th. kalten Wassers auf. Aehnlich verhalten sich die Ammoniaksalze, welche mit jenen isomorphe Mischungen bilden.

Weinsaures Kali-Natron (Seignette-Salz), bildet als $(K,Na)C^4H^4O^6 + 4aq$ zweigliedrige hemiedrische Krystalle, und ist isomorph mit $(Am,Na)C^4H^4O^6 + 4aq$. — Weinsaures Antimonoxyd-Kali (Brechweinstein), $K(SbO)C^4H^4O^6 + aq$, durch Digestion von Weinstein mit Wasser und antimoniger Säure, krystallisirt zweigliedrig hemiedrisch, löst sich in 15 Th. kalten Wassers auf, und ist ein wichtiges Arzneimittel. In der Wärme geht zuerst das Krystallwasser, dann noch ein Mol. Wasser fort, so dass $KSbC^4H^2O^6$ bleibt, welches mit Wasser das Salz wieder bildet. — Die Auflösungen der weinsauren Salze drehen die Polarisationsebene rechts.

Aus Traubensäure erhält man, neben der gewöhnlichen (Rechtsweinsäure) die Linksweinsäure, welche für sich und in ihren Salzen dieselbe Form und Zusammensetzung, jedoch den entgegengesetzten optischen Charakter hat.

Traubensäure, isomer der Weinsäure, und zwar aus gleich vielen Mol. von Rechts- und Linksweinsäure bestehend. Diese Spaltung erfolgt unter verschiedenen Umständen, z. B. wenn das Doppelsalz von Kali (oder Ammoniak) und Natron anschiefst; die Hälfte der Krystalle besteht aus rechtsweinsaurem, die Hälfte aus linksweinsaurem Salze. An diesen Krystallen, gleichwie an denen der aus ihnen dargestellten Säuren ist die Hemiedrie und der optische Charakter der entgegengesetzte.

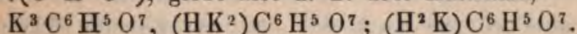
Die Traubensäure selbst findet sich als saures Kalisalz neben rechtsweinsaurem Salz in manchen Weinsteinsorten. Sie bildet sich beim Erhitzen von weinsaurem Cinchonin und aus Desoxalsäure (S. 294).

Sie krystallisirt bei 70° oder auf Zusatz von Schwefelsäure wasserfrei, bei gewöhnlicher T. mit 1 Mol aq in verwitternden Krystallen, deren Form in beiden Fällen eine eingliedrige ist. Sie ist minder leicht löslich als Weinsäure, optisch indifferent, und fällt die Gypsauflösung.

Es scheint nicht ausgemacht, ob die optisch unwirksame Säure aus Dibrombernsteinsäure Traubensäure oder eine optisch inactive Weinsäure ist.

Die Weinsäure wird durch Jodwasserstoff zu Apfelsäure und Bernsteinsäure. Sie erfährt durch höhere T. Veränderungen, wobei sich isomere, aber zerfließliche Säuren, auch das Anhydrid, bilden sollen. Bei der trocknen Destillation der Weinsäure und der Traubensäure erzeugen sich mehrfache Produkte, darunter flüssige Brenztraubensäure, $C^3H^4O^3$, (S. 295), und feste Brenzweinsäure, $C^5H^8O^4$ (S. 296).

Citronensäure, $C^6H^8O^7$, in den Früchten der Gattungen Citrus, Ribes, Rubus, Vaccinium u. s. w. Wird aus Citronensaft ähnlich wie Weinsäure erhalten. Sie krystallisirt mit 1 Mol. aq zweigliedrig, aus heißer Lösung mit der Hälfte des Wassers, löst sich leicht und giebt mit Kalkwasser erst beim Erhitzen einen Niederschlag. Sie ist trihydrisch, $H^3.O^3.(C^6H^5O^4)$, giebt also z. B. drei Kalisalze,



$$K^3C^6H^5O^7,\ (HK^2)C^6H^5O^7;\ (H^2K)C^6H^5O^7.$$

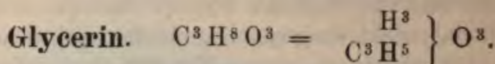
Unter den Ammoniaksalzen giebt es aber auch ein eingliedrig krystallisirtes, $H^3Am^3C^{12}H^{10}O^{14}$. Das Silbersalz zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser.

Ueber 150° erhitzt, zerlegt sich die Citronensäure in Wasser und Aconitsäure, $C^6H^6O^6$, die auch in Aconitumarten vorkommt. Eine krystallinische, leichtlösliche, trihydrische Säure, welche bei weiterem Erhitzen in Kohlensäure und zwei isomere Säuren, Citracon- und Itaconsäure, $C^5H^6O^4$, zerlegt wird. Die letztere krystallisirt zweigliedrig, ist etwas schwerlöslich, dihydrisch, zerlegt sich beim Erhitzen in Wasser und das ölige Anhydrid $C^5H^4O^3$ der Citraconsäure, und läſst sich durch Wasserstoff in Brenzweinsäure verwandeln.

— Die Citraconsäure ist fest, zerfliefslich, schmilzt und geht bei 100° in Itaconsäure über. Gegen Wasserstoff verhält sie sich wie diese.

C. Trihydrische Alkohole und Säuren.

Bis jetzt kennt man nur ein Glied dieser Reihe, das Glycerin.

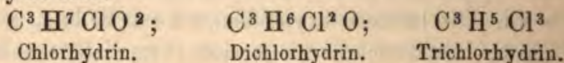


Glycerin. $C^3H^8O^3 = \left.\begin{matrix} H^3 \\ C^3H^5 \end{matrix}\right\} O^3$.

Die Fette sind Glycerinverbindungen, in welchen 3 At. Wasserstoff des Glycerins durch das Radikal einer Fettsäure ersetzt sind (S. 285). Wird ein Fett mit einer starken Basis, z. B. einem Alkali, behandelt (verseift), so entsteht fettsaures Alkali und das Glycerin wird frei. Bei Anwendung von Bleioxyd bildet sich eine unlösliche Bleiseife (Bleipflaster), das Glycerin findet sich dann im Wasser aufgelöst. Es wird auch durch Behandlung der Fette mit überhitzten Wasserdämpfen gewonnen, und bildet sich in geringer Menge bei der Weingährung. Syrupdicke Flüssigkeit von süfsem Geschmack (Oelsüfs), V. G. 1,28 leicht löslich auch in Alkohol, nur im luftleeren Raum oder mit Wasserdampf unzersetzt flüchtig.

Die 3 At. Wasserstoff des Glycerins können ganz oder theilweise durch Säureradikale ersetzt werden; hierdurch entstehen zusammengesetzte Aether, zu welchen die Fette gehören, aber ebenso auch der salpetrigsaure Glycerinäther oder das Nitroglycerin, $\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ 3NO^2 \end{matrix}\right\} O^3$, durch Behandlung von Glycercin mit Salpetersäure und Schwefelsäure, ein dickflüssiger Körper, durch Stofs heftig detonirend, welcher als Sprengmaterial angewendet wird (Sprengöl).

Durch Chlorwasserstoff werden im Glycerin ein, zwei oder drei At. Wasserstoff durch Chlor ersetzt, es entstehen drei Chlorhydrine:



$C^3H^7ClO^2$;	$C^3H^6Cl^2O$;	$C^3H^5Cl^3$
Chlorhydrin.	Dichlorhydrin.	Trichlorhydrin.

Flüssigkeiten, deren erste durch Natriumamalgam in *Propylenalkohol* verwandelt wird.

Glycerin wird durch Jodwasserstoff zu (Iso)Propyalkohol und Propyljodid. Durch gelinde Oxydation liefert es die monohydrische Glycerinsäure $C^3H^6O^4$.

Anhang. Allyl. Acetylen.

Dieselbe Verbindung, C^3H^5. welche im Glycerin ein dreiwerthiges Radikal darstellt, tritt unter Umständen einwerthig auf und heifst dann Allyl. Sie bildet dann einen monohydrischen Alkohol und eine Reihe von Verbindungen, welche denen der einwerthigen Radikale C^nH^{2n+1} analog sind, und sich meist durch ihren heftigen Geruch auszeichnen.

Allylalkohol, $C^3H^6O = H.O.(C^3H^5)$, entsteht aus oxalsaurem Allyl und Ammoniak neben Oxamid. Flüchtig, von stechendem Geruch, bei 103° (92°) siedend, in Wasser löslich. Er ist isomer dem Aceton und Propylaldehyd.

Allyläther, $(C^3H^5)^2O$, aus Jodallyl und Silberoxyd; flüssig, siedet bei 82°, ist unlöslich in Wasser.

Jodallyl, $C^3H^5.J$, wird aus Glycerin und Jodphosphor erhalten und ist eine senfartig riechende Flüssigkeit von 1,79, bei 101° siedend. Durch Behandlung mit Natrium entsteht daraus flüssiges bei 59° siedendes Diallyl, C^6H^{10}.

Schwefelcyanallyl, $C^3H^5.CNS$, aus dem vorigen und Schwefelcyankalium darstellbar, ist isomer dem Senföl, welches aus dem schwarzen Senf, nach Auspressen des fetten Oels, durch Destillation mit Wasser gewonnen wird, wobei es sich aus gewissen Bestandtheilen durch einen der Gährung ähnlichen Procefs bildet. Von sehr heftigem Geruch, blasenziehend, V. G. 1,01, Siedep. 150°, unlöslich in Wasser. (Vgl. Schwefelcyanäthyl S. 251).

Schwefelallyl, $(C^3H^5)^2S$, aus Jodallyl und Schwefelkalium, ist das Knoblauchöl. Von durchdringendem Geruch; Sied. 140°.

Auch der Allylalkohol liefert durch Oxydation ein Aldehyd und eine Säure. Jenes ist das Acrylaldehyd (Acrol, Acrolein), C^3H^4O, diese die Acrylsäure, $C^3H^4O^2$. Das erstere, dessen Bildung beim Erhitzen von Glycerin und Fetten der heftige Geruch verräth, der den Namen veranlafst

hat, ist flüssig, leichter als Wasser, und siedet bei 52°. Es reducirt Silbersalze und oxydirt sich schon an der Luft zu Acrylsäure. Mit Natriumamalgam giebt es nicht Allyalkohol C^3H^6O, sondern Propylalkohol C^3H^8O. — Die Acrylsäure $C^3H^4O^2$ gleicht in ihren äufseren Eigenschaften der Essigsäure, siedet bei etwa 100°, ist monohydrisch, und wird durch Wasserstoff (Natriumamalgam) zu Propionsäure $C^3H^6O^2$.

Die analoge Crotonsäure $C^4H^6O^2$, monohydrisch, im fetten Oel von Croton Tiglium enthalten, und aus Cyanallyl durch HKO darstellbar, und das Crotonaldehyd C^4H^6O werden hier nur kurz erwähnt.

Die Acrylsäure ist das erste Glied einer homologen Reihe von Säuren $C^nH^{2n-2}O^2$, unter denen die Crotonsäure und auch die Oelsäure $C^{18}H^{34}O^2$ stehen, und die eine Nebenreihe der Fettsäuren darstellen. Die betreffenden Alkohole sind meist unbekannt.

Die Glieder der Acrylsäurereihe enthalten C : H in gleichem Verhältnifs wie gewisse früher betrachtete Säuren; z. B.

Acrylsäure	$C^3H^4O^2$	Crotonsäure	$C^4H^6O^2$
Brenztraubensäure	$C^3H^4O^3$	Bernsteinsäure	$C^4H^6O^4$
Malonsäure	$C^3H^4O^4$	Aepfelsäure	$C^4H^6O^5$
		Weinsäure	$C^4H^6O^6$

Die zum Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe C^3H^4, C^4H^6, also allgemein C^nH^{2n-2}, bilden die Acetylenreihe, und verhalten sich zu den einwerthigen Radikalen C^nH^{2n-1} ebenso, wie die zweiwerthigen Radikale C^nH^{2n} zu den einwerthigen C^nH^{2n+1}; z. B.

$(C^2H^4)''$ und $(C^2H^5)'$
Aethylen — Aethyl

$(C^3H^4)''$ und $(C^3H^5)'$
Allylen — Allyl

Acetylen, C^2H^2, entsteht direkt aus beiden Elementen, wenn der elektrische Flammenbogen zwei Kohlenspitzen in Wasserstoffgas verbindet. Es bildet sich ferner, wenn Aether- oder Alkoholdampf durch glühende Röhren tritt, überhaupt bei der unvollkommenen Verbrennung von Kohlenstoffverbindungen. Sein Vorkommen in Leuchtgas wurde erwähnt (S. 114). Auch durch die Wirkung von Wasser auf Kohlenstoffcalcium kann man es erhalten. Gas von eigenthümlichem Geruch;

V. G. = 13, löst sich in Wasser, brennt mit leuchtender Flamme. Giebt in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen rothen, sehr explosiven Niederschlag, einen ähnlichen weifsen in Silberlösungen. Aus diesen Verbindungen entwickelt Chlorwasserstoffsäure Acetylen; mit Ammoniak und Zink liefern sie Aethylen. Der Wasserstoff des Acetylens läfst sich durh Kalium ersetzen, so dafs schwarze Körper, C^2HK und C^2K^2 entstehen, welche das Wasser mit Heftigketi zersetzen und Acetylen wieder erzeugen.

Aus Brompropylen und Natriumäthyl entsteht das dem vorigen höchst ähnliche Allylen, C^3H^4, aus Brombutylen das Crotonylen C^4H^6 u. s. w.

D. Polyhydrische Alkohole.

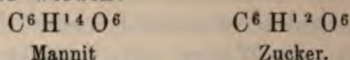
Als tetrahydrischer Alkohol wird der Erythrit, als hexahydrischer der Mannit betrachtet; mit anderen Worten, diese Verbindungen verhalten sich ähnlich den Alkoholen und gehen bei der Oxydation in eigenthümliche Säuren über.

Erythrit, $C^4H^{10}O^4$. Aus einer Flechte, Roccella tinctoria, wird eine Säure, Erythrinsäure, gewonnen, und aus dieser entsteht durch Kochen mit Barytwasser Erythrit (Erythroglucin), viergliedrige pyramidal-hemiedrische Krystalle von süfslichem Geschmack, in Wasser und Alkohol leicht löslich und bei 120° schmelzend. Er läfst sich als $H^4.O^4.(C^4H^6)$ betrachten. Durch Salpetersäure entsteht aus ihm $\left.\begin{matrix}C^4H^6\\4NO^2\end{matrix}\right\}O^4$, der salpetersaure Aether, Nitroerythrit, ein krystallisirter, gleich dem Nitroglycerin heftig detonirender Körper. — Durch Jodwasserstoff erhält man aus Erythrit Isobutyljodid.

Bei der Oxydation mittelst Platinschwarz verwandelt er sich in Erythritsäure (Erythroglucinsäure) $C^4H^8O^5$, durch Salpetersäure in Oxalsäure, statt deren man Weinsäure, $C^4H^6O^6$ erwarten sollte.

Mannit, $C^6H^{14}O^6$. In der Manna, dem aus Fraxinus Ornus ausfliefsenden Saft, im Sellerie u. s. w. ist ein krystallisirbarer Körper von süfsem Geschmack enthalten, der Mannit, welcher auch bei der Gährung des Zuckers entsteht.

Er ist leicht löslich, schmilzt bei 166°, ist aber nicht flüchtig. Mittelst faulendem Käse läſst er sich in Gährung versetzen, wobei Milch-, Butter-, Essig- und Kohlensäure, selbst Alkohol entstehen. Gewisse Zuckerlösungen liefern mit Natriumamalgam Mannit, und umgekehrt kann letzterer durch Oxydation zu Zucker werden:



$C^6H^{14}O^6$	$C^6H^{12}O^6$
Mannit	Zucker.

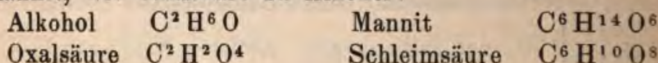
In mancher Hinsicht verhält sich der Mannit wie ein hexahydrischer Alkohol, $\left.\begin{matrix} H^6 \\ C^6H^3 \end{matrix}\right\} O^6$.

Durch Salpetersäure entsteht aus ihm der salpetersaure Aether, Nitromannit, $\left.\begin{matrix} C^6H^4 \\ 6NO^2 \end{matrix}\right\} O^6$, ein krystallisirter, explosiver Körper. — Durch Jodwasserstoff wird er zu Caproyljodid, $C^6H^{13}J$, aus welchem durch Silberoxyd (sekundärer) Caproylalkohol sich bildet.

Mittelst Platinschwarz läſst sich der Mannit in Mannitsäure $C^6H^{12}O^7$ verwandeln; Salpetersäure liefert Oxalsäure.

Ein dem Mannit gleich zusammengesetzter Körper, Dulcit (Melampyrit, Dulcose) soll dasselbe chemische Verhalten zeigen. — Verwandt sind Quercit und Pinit, $C^6H^{12}O^5$.

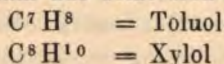
Die bei Behandlung von Zucker und Gummi mit Salpetersäure entstehenden dihydrischen Säuren, Zuckersäure und Schleimsäure, beide $C^6H^{10}O^8$, verhalten sich zum Mannit, wie Oxalsäure zu Alkohol:



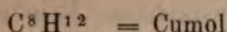
Alkohol	C^2H^6O	Mannit	$C^6H^{14}O^6$
Oxalsäure	$C^2H^2O^4$	Schleimsäure	$C^6H^{10}O^8$

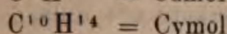
III. Gruppe der aromatischen Verbindungen.

Man bezeichnet mit diesem Namen eine groſse Zahl von Verbindungen, welche sich durch einen relativ gröſseren Kohlenstoffgehalt von denen der Alkoholgruppe unterscheiden. Der Ausgangspunkt ist der Kohlenwasserstoff C^6H^6, das Benzol. Von ihm aus setzt sich die Reihe fort:

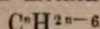


C^7H^8 = Toluol
C^8H^{10} = Xylol

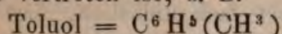

C^8H^{12} = Cumol

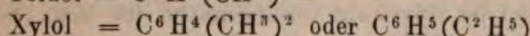

$C^{10}H^{14}$ = Cymol

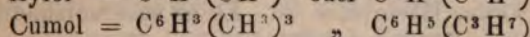
Alle bilden mithin die homologe Reihe

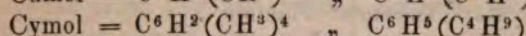

C^nH^{2n-6}

Man pflegt diese Kohlenwasserstoffe als Derivate des Benzols zu betrachten, in welchem Wasserstoff durch Alkoholradikale vertreten ist, z. B.


Toluol = $C^6H^5(CH^3)$


Xylol = $C^6H^4(CH^3)^2$ oder $C^6H^5(C^2H^5)$


Cumol = $C^6H^3(CH^3)^3$ „ $C^6H^5(C^3H^7)$


Cymol = $C^6H^2(CH^3)^4$ „ $C^6H^5(C^4H^9)$

Sie wären danach Benzol, in welchem 1—4 At. Wasserstoff durch Methyl ersetzt ist, oder es wäre im Benzol stets nur 1 At. Wasserstoff ersetzt, und der Rest C^6H^5 = Phenyl mit CH^3 = Methyl, C^2H^5 = Aethyl, C^3H^7 = Propyl oder C^4H^9 = Butyl verbunden.

Die Isomerie ist in diesem Gebiet von der gröſsten Bedeutung, allein es ist für den vorliegenden Zweck ausreichend, weiterhin nur einige Andeutungen davon zu geben.

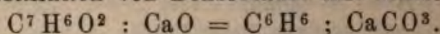
Ebenso wie die mono- und dihydrischen Alkohole gleichsam als Verbindungen der Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n+2} mit 1 oder 2 At. Sauerstoff erscheinen, so gehen aus den Kohlenwasserstoffen C^nH^{2n-6} und 1 oder 2 At. Sauerstoff die **Phenole** hervor, welche gewisse Analogieen mit den Alkoholen zeigen und auch zum Theil als solche bezeichnet werden (Phenol, Kressol, Thymol). Mit 3 At. Sauerstoff dagegen entstehen Säuren (Pyrogallus — Oxybenzoesäure etc.). Durch Oxydation jener alkoholähnlichen Körper entstehen Säuren, gerade so wie aus den eigentlichen Alkoholen, d. h. durch Verlust von 2 At. H und Aufnahme von 1 At. O.

Benzol C^6H^6.

Wird der Dampf von Acetylen C^2H^2 (S. 302) fast zum Glühen erhitzt, so treten 3 Mol. zu 1 Mol. Benzol zusammen.

Das Benzol findet sich unter den Produkten der trocknen Destillation der Steinkohle (im Theer und im Gase), der Braunkohlen, des Holzes und Torfes und vieler anderen organischen Körper. Man gewinnt es aus den leichten, flüchtigsten

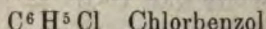
Theerölen durch wiederholte Destillation. Rein erhält man es durch Destillation von Benzoesäure mit Kalk.



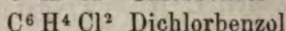
$C^7H^6O^2 : CaO = C^6H^6 ; CaCO^3$.
Benzoesäure

Das Benzol krystallisirt bei 0°, wird bei 8° flüssig, bildet eine angenehm riechende Flüssigkeit, deren V. G. = 0,9 (0°) oder 0,85 (15°) ist, und welche bei 82° siedet. Sein Gas-V. G. ist 39. Es ist in Wasser fast unlöslich, löst sich in Alkohol und ist selbst ein Lösungsmittel für Jod, Schwefel, Phosphor, Fette, Harze u. s. w. Es ist sehr entzündlich und brennt mit stark rufsender Flamme.

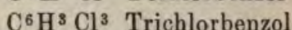
Chlorverbindungen des Benzols. Das Benzol verbindet sich direkt mit einem, 2 und 3 Mol. Chlor, aber bei Gegenwart von etwas Jod entstehen Substitutionsprodukte.



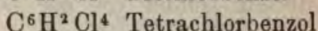
C^6H^5Cl Chlorbenzol



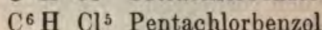
$C^6H^4Cl^2$ Dichlorbenzol



$C^6H^3Cl^3$ Trichlorbenzol

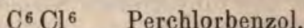


$C^6H^2Cl^4$ Tetrachlorbenzol



$C^6H\ Cl^5$ Pentachlorbenzol

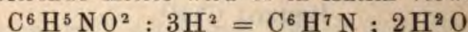
und zuletzt



C^6Cl^6 Perchlorbenzol.

Die erste dieser Verbindungen ist flüssig, die übrigen sind feste schmelzbare Körper; C^6Cl^6 schmilzt erst bei 126° und siedet bei 326°.

Nitrobenzol. — Durch Behandlung von Benzol mit rauchender Salpetersäure bildet sich Nitrobenzol, welches durch Wasser abgeschieden wird. Eine gelbe Flüssigkeit von Bittermandelgeruch (daher es statt des Bittermandelöls vielfach zu Parfümerien benutzt wird), süfsem Geschmack, V. G. 1,2, in der Kälte erstarrend und bei 220° siedend. Es ist $C^6H^5(NO^2)$. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol löslich. Durch reducirende Mittel wird es in Anilin verwandelt:



$C^6H^5NO^2 : 3H^2 = C^6H^7N ; 2H^2O$

Daher wird es zur Darstellung des Anilins (s. dieses) im Grofsen dargestellt.

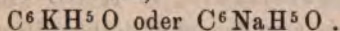
Bei längerer Wirkung der Salpetersäure entsteht Dinitrobenzol, $C^6H^4(NO^2)^2$, feine bei 86^6 schmelzende Krystalle, welche in Wasser fast unlöslich sind. Durch reducirende Substanzen liefert es Nitranilin.

Phenol (Phenylalkohol, Carbolsäure) C^6H^6O.

Findet sich in dem Theer der Steinkohlen, des Holzes u. s. w., und zwar macht es einen Theil der schweren Theeröle aus. Werden dieselben mit Kalilauge behandelt, so geht es mit dem Kali eine Verbindung ein, wird dadurch von den übrigen Oelen getrennt, und aus jener Verbindung durch Chlorwasserstoffsäure abgeschieden. Es entsteht ferner durch Erhitzen der Salicylsäure. Es krystallisirt, falls es wasserfrei ist, hat einen durchdringenden Geruch, einen brennenden Geschmack, zieht auf der Haut Blasen und ist sehr giftig. Es schmilzt bei 37° und siedet bei 184°. Das V. G. des festen ist 1,066. Im reinen Zustande ist es luftbeständig. Es löst sich in 20 Th. Wasser von 20°, leichter in Essigsäure, leicht in Alkohol. Erhitzt, läſst es sich entzünden und brennt mit ruſsender Flamme. Seine Auflösung wird als fäulniſswidriges und Desinfectionsmittel viel benutzt.

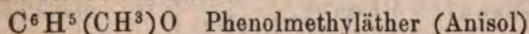
Im Phenol kann 1 At. Wasserstoff durch einfache und zusammengesetzte Radikale ersetzt werden.

Löst man es in Kali- oder Natronlauge auf, so entstehen Phenylate von K oder Na,

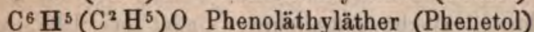


$$C^6KH^5O \text{ oder } C^6NaH^5O\,.$$

Ebenso kennt man Verbindungen, in welchen Alkoholradikale die Stelle des H vertreten:



$C^6H^5(CH^3)O$ Phenolmethyläther (Anisol)



$C^6H^5(C^2H^5)O$ Phenoläthyläther (Phenetol)

Selbst ein Ersatz durch C^6H^5 findet statt, oder es giebt eine Verbindung, welche sich zum Phenol verhält, wie die Aether zu ihren Alkoholen, $(C^6H^5)^2O$ Phenoläther (Phenyläther), eine durch Erhitzen von benzoesaurem Kupfer entstehende Substanz von angenehmem Geruch, welche bei 28° schmilzt, und bei 246° siedet.

Sodann wird das Wasserstoffatom ebensogut durch Säureradikale ersetzt.

Hierher gehören zunächst die Nitrophenole, welche durch die Einwirkung von Salpetersäure entstehen.

Nitrophenol, $C^6H^5(NO^2)O$, krystallisirend, ist gelb, schmilzt bei 45° und siedet bei 214°, riecht aromatisch und

schmeckt süſs, löst sich wenig im Wasser. Eine isomere Modification ist weiſs aus wässriger, bräunlich aus alkoholischer Lösung, schmilzt bei 110°, aber schon unter heiſsem Wasser. Beide sind Säuren und geben orangegelbe Salze.

Dinitrophenol, $C^6H^4(NO^2)^2O$, bildet fast weiſse Krystalle, schmilzt bei 114°, ist in Wasser nicht, schwer in Alkohol, leicht in Aether löslich. Es ist eine stärkere Säure und bildet gelbe Salze.

Trinitrophenol (Pikrinsäure), $C^6H^3(NO^2)^3O$, entsteht auch aus Indigo, Salicin, Anilin, Aloe, Seide, Wolle, gewissen Harzen durch Salpetersäure. Gelbe zweigliedrige Krystalle von sehr bitterem Geschmack, schwer in Wasser, leichter in Alkohol löslich. Detonirt bei raschem Erhitzen. Es ist eine noch stärkere Säure, liefert gelbe oder rothe Salze, welche beim Erhitzen oder durch einen Schlag heftig detoniren. Das pikrinsaure Kali $K.O.C^6H^2(NO^2)^3$ und das Ammoniaksalz sind isomorph, und das erste ist schwerer löslich als die meisten anderen.

Die Auflösungen der Säure und ihrer Salze sind intensiv gelb gefärbt. Sie dienen zum Färben von Seide und Wolle.

Phenolschwefelsäure, $C^6H^6SO^4$, durch Vermischen beider entstehend, eine monohydrische Säure, entspricht den Aethersäuren.

Essigsaures Phenol, $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O$, aus Phenol und Acetylchlorid, riecht angenehm, siedet bei 190°, und entspricht den Essigsäure-Aethern.

Durch Behandlung von Phenol mit Chlor lassen sich 1 bis 5 At. H. durch letzteres ersetzen, also von C^6H^5ClO bis zu C^6HCl^5O. Es entstehen Chlorphenole, zum Theil in isomeren Modificationen.

Phenyl, $C^{12}H^{10}$. Aus Phenyläther und Schwefelsäure oder Bromphenol und Natrium erhält man farblose Krystalle, welche bei 70° schmelzen und bei 245° destilliren. Sie sind in Wasser löslich. In dieser Verbindung lassen sich 2 At. H durch Brom oder die Nitrogruppe ersetzen, so daſs $C^{12}H^8(NO^2)^2$ = Dinitrophenyl entsteht.

Aus dem Vorhergehenden folgt, daſs das Phenol in vieler

Hinsicht dem Alkohol analog ist, und demgemäfs als ein monohydrischer Phenylalkohol H.O.C^6H^5 betrachtet werden kann. Dennoch sind wesentliche Unterschiede nicht zu verkennen. So die Bildung der Substitutionsprodukte durch Salpetersäure. Ferner bildet es durch Oxydation kein Aldehyd und keine Säure.

Durch Erhitzen mit feinzertheiltem Zink wird das Phenol in Benzol verwandelt, indem ihm der Sauerstoff entzogen wird.

Es giebt noch mehrere Verbindungen, welche sich ihm ähnlich verhalten, und daher Phenole heifsen.

Hydrochinon. Brenzcatechin. Resorcin. $C^6H^6O^2$.

Wie sich der monohydrische Aethylalkohohol H.O.C^2H^5 zum dihydrischen Aethylalkohol H^2.O^2.C^2H^4 verhält, so das Phenol H.O.C^6H^5 zu der Verbindung H^2.O^2.C^6H^4. Diese letztere existirt in Gestalt der drei genannten isomeren Körper.

Hydrochinon. Es bildet sich bei der trocknen Destillation von Chinasäure oder durch Behandlung von Chinon mit schwefliger Säure. Farblose Krystalle, welche bei 177° schmelzen, sich in Wasser und Alkohol auflösen. An der Luft und durch oxydirende Stoffe wird es zu Chinon.

Brenzcatechin, durch Erhitzen der im Catechu, einem gerbsäurereichen, von gewissen Acacia-, Areca- und Nauclea-Arten gewonnenen Extract, enthaltenen Catechusäuren; farblose Krystalle, schmelzbar bei 112°, Sied. 240°; in Wasser und Alkohol löslich.

Resorcin, durch Schmelzen eines Gummiharzes, des Galbanum, mit Aetzkali. Krystallisirt, schmilzt bei 99°, siedet bei 271° und färbt sich an der Luft roth.

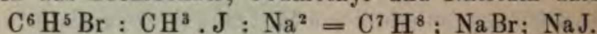
Chinon, $C^6H^4O^2$. Wird die in den Chinarinden enthaltene Chinasäure $C^7H^{12}O^6$ mit Braunstein und Schwefelsäure erwärmt, oder wird Hydrochinon oxydirt, so entsteht Chinon. Krystallisirt, ist gelb gefärbt, riecht durchdringend, färbt die Haut braun und ist giftig. Es schmilzt bei 116°, löst sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol auf. Bei seiner Oxydation entsteht Oxalsäure. Durch Chlor läfst sich der Wasserstoff Atom für Atom ersetzen; das Endprodukt ist Tetra-

chlorchinon oder Chloranil, $C^6Cl^4O^2$, ein Körper, welcher auch aus Phenol, Anilin, Isatin etc. durch Chlor entsteht.

Wird Chinon nicht vollständig reducirt, oder in Lösung mit Hydrochinon zusammengebracht, so bildet sich eine Verbindung beider, Chinhydron, in schönen grünen Krystallen.

Toluol C^7H^8.

Dieser Kohlenwasserstoff entsteht beim Erhitzen des Tolubalsams und anderer Harze, bei der Destillation von Toluylsäure mit Kalk, aber er begleitet auch häufig das Benzol, findet sich also z. B. im Steinkohlentheer. Flüssig, von benzolähnlichem Geruch, V. G. 0,88 bei 5°, siedet bei 111°. Verhält sich gegen Lösungsmittel wie Benzol. Künstlich läfst es sich aus Brombenzol, Jodmethyl und Natrium darstellen:



$$C^6H^5Br : CH^3.J : Na^2 = C^7H^8 ; NaBr; NaJ.$$

Diese Bildungsweise, so wie die übrigen chemischen Beziehungen des Toluols rechtfertigen die Ansicht, es sei eine Verbindung von C^6H^5 (Phenyl oder Benzolrest) mit Methyl,

$$C^6H^5.CH^3$$

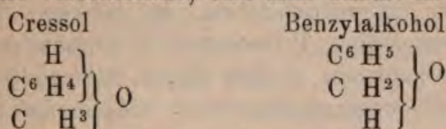
und sei also Benzol, in welchem 1 At. durch CH^3 vertreten ist, Methylbenzol.

Durch Behandlung von Toluol mit Chlor entstehen zahlreiche Substitutionsprodukte. Ist 1 At. H durch 1 At. Cl ersetzt, so haben wir die Verbindung C^7H^7Cl, allein dieselbe existirt in zwei isomeren Modificationen; die eine, Chlortoluol, siedet bei 164° (158°) und ist eine sehr beständige Verbindung; die andere, Chlorbenzyl, bei Anwendung von siedendem Toluol erhalten, ist viel leichter zersetzbar und siedet bei 176° (183°). Ebenso verhält es sich bei den chlorreicheren Substitutionsprodukten. Man nimmt an, Chlortoluol sei $C^6H^4Cl.CH^3$, Chlorbenzyl aber $C^6H^5.CH^2Cl$, und so ähnlich die übrigen.

Nitrotoluol, $C^7H^5.NO^2$ entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Toluol, existirt aber auch in mehreren isomeren Modificationen.

Wie sich das Phenol zum Benzol verhält, so die Verbindung C^7H^8O zum Toluol, daher sie zur Gruppe der Phenole überhaupt gehört. Das betreffende Glied der Reihe

heifst Cressol, und ist ein Begleiter des gewöhnlichen Phenols, eine bei 200° siedende Flüssigkeit. Isomer mit ihm ist der Benzylalkohol, aus Benzylchlorid und Aetzkali oder aus Bittermandelöl, Natriumamalgam und Wasser darstellbar, von ähnlichen physikalischen Eigenschaften. Beide Körper sind durch ihre Reactionen wesentlich verschieden; denn das Cressol giebt bei der Behandlung mit Salpetersäure Nitroverbindungen, der Benzylalkohol aber ein Aldehyd (Bittermandelöl) und eine Säure (Benzoesäure); ihre Constitution ist also eine verschiedene, und man nimmt an



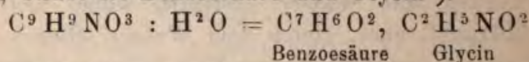
Bittermandelöl (Benzylaldehyd) C^7H^6O. Die bitteren Mandeln enthalten einen stickstoffhaltigen Körper, welcher mit Wasser und dem gleichzeitig vorhandenen eiweifsartigen Emulsin Bttermandelöl, Cyanwasserstoff und Zucker bildet. Die (durch Auspressen vom fetten Oel befreiten) bitteren Mandeln werden mit Wasser destillirt, wobei das Bittermandelöl übergeht, aber, gleich dem Wasser, Blausäure enthält. Mit saurem schwefligsaurem Kali bildet es, (gleich den meisten Aldehyden) eine feste Verbindung, aus der es durch Destillation mit Wasser und kohlensaurem Natron rein erhalten wird. Es hat den bekannten Geruch, wiegt $1{,}_{063}$, siedet bei 180° und löst sich in 30 Th. Wasser auf. Es ist nicht giftig. Bei seiner Oxydation liefert es Benzoesäure.

Benzoesäure $C^7H^6O^2$ findet sich in einigen Harzen, der Benzoe und dem Storax, und wird durch Erhitzen derselben, wobei sie sublimirt, gewonnen. Ihre Bildung aus Benzylalkohol und Bittermandelöl wurde schon erwähnt. Auch aus Hippursäure läfst sie sich leicht erhalten. Sie bildet weifse fettig anzufühlende geruchlose Krystalle, schmilzt bei 120°, siedet bei 250°, verbrennt in der Hitze mit leuchtender Flamme, ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Sie ist eine monohydrische Säure $H.O.C^7H^5O$, und bildet meist lösliche Salze, welche beim Erhitzen mit überschüssiger Basis Benzol liefern (S. 306). — Wird Benzoylchlorid mit benzoesaurem Natron erhitzt, so geht Benzoesäure-

anhydrid $C^{14}H^{10}O^{3} = (C^{7}H^{5}O)^{2}.O$ über, bei 42° schmelzend, und in Wasser unlöslich.

Durch Erhitzen von Benzoesäure mit Phosphorpentachlorid bildet sich Benzoylchorid $C^{6}H^{5}O.Cl$, eine Flüssigkeit von starkem Geruch, bei 196° siedend, und mit Wasser Benzoe- und Chlorwasserstoffsäure gebend. Wird aber Benzylalkohol mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt, so entsteht Benzylchlorid $C^{7}H^{7}Cl$, welches sich zu jenem verhält wie Aethylchlorid zu gewöhnlichem Alkohol.

Hippursäure $C^{9}H^{9}NO^{3}$, im Harn der Pflanzenfresser (Pferde), auch im menschlichen, in gröfserer Menge bei Harnruhr. Benzoesäure, Bittermandelöl, Zimmtsäure verwandeln sich im Organismus in diese Säure. Man stellt sie durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zu eingedampftem Pferde- oder Kuhharn dar, wobei sie herauskrystallisirt. Zweigliedrige Krystalle, sehr schwerlöslich in Wasser, schmelzbar, zersetzt sich aber in höherer Temperatur, wobei Cyanwasserstoffsäure, Benzoesäure etc. entstehen. Sie ist monohydrisch und liefert meist lösliche Salze. Mit Säuren oder Alkalien gekocht, bildet sie Benzoesäure und Glycin*).



$$C^{9}H^{9}NO^{3} : H^{2}O = \underset{\text{Benzoesäure}}{C^{7}H^{6}O^{2}},\ \underset{\text{Glycin}}{C^{2}H^{5}NO^{2}}$$

Daher die Darstellung von Benzoesäure aus Hippursäure (S.311).

Wie sich Hydrochinon etc. zum Benzol, so verhält sich die Verbindung $C^{7}H^{8}O^{2}$ zum Toluol. Gleichwie aber schon $C^{7}H^{8}O$ als Cressol und Benzylalkohol isomere Körper sind, so entsteht durch weiteren Zutritt von 1 At. Sauerstoff eine noch gröfsere Zahl solcher Isomeren. Wir nennen unter ihnen nur das Orcin und Saligenin.

Orcin. In gewissen Flechten (Roccella- und Lecanora-Arten) finden sich Bestandtheile, aus denen das Orcin entsteht, z. B. wenn man die Flechten mit Kalkmilch kocht, und den Kalk durch Kohlensäure abscheidet. Es krystallisirt mit 1 Mol. aq. zwei- und eingliedrig, schmeckt süfs, schmilzt bei 58° und siedet bei 290°. Durch Chlorkalk wird es roth, durch Ammoniak wird es an der Luft in braunrothes Orcein

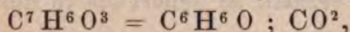
*) Früher Leimzucker, aus Leim und Schwefelsäure darstellbar, aus chloressigsaurem Ammoniak (S. 277) sich bildend, eine süfsschmeckende Substanz, wird als Amidoglycolsäure betrachtet.

$C^7H^7NO^3$ verwandelt, welches in der Orseille, einem rothen Farbstoff aus jenen Flechten, enthalten ist, und mit Alkalien intensiv rothe Verbindungen giebt. Auch das Lakmus ist eine hierher gehörige Substanz.

Saligenin (Salicylalkohol). Das in der Weidenrinde enthaltene Salicin liefert mit dem Emulsin der Mandeln Zucker und Saligenin, einen krystallisirten Körper, der bei 82° schmilzt, bei 100° sublimirt, sich in Wasser und Alkohol auflöst und mit Eisenchlorid eine blaue Reaktion giebt. Das Saligenin verhält sich wie ein Alkohol, denn bei der Oxydation liefert es ein Aldehyd und eine Säure.

Salicylaldehyd $C^7H^6O^2$, auch salicylige Säure genannt, wird gewöhnlich aus Salicin mittelst Chromsäure bereitet, und ist eine bei — 20° erstarrende Flüssigkeit von angenehmem Geruch und 1,173 V. G., welche bei 176° siedet. Sie zeigt manche Eigenschaften der Aldehyde und ist isomer der Benzoesäure.

Salicylsäure, $C^7H^6O^3$, bildet sich aus Salicin oder salicyliger S. oder aus dem Gaultheriaöl durch Behandlung mit Aetzkali; das Kalisalz giebt auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure die in Wasser schwer lösliche Salicylsäure in Krystallen. Sie schmilzt bei 158° und giebt mit Eisenchlorid eine röthlichblaue Färbung. Sie ist monohydrisch, $H.O.C^7H^5O^2$, und ihre Salze sind meist löslich. Rasch erhitzt, oder mit Kalk destillirt, zerfällt sie in Phenol und Kohlensäure (S. 307),



$$C^7H^6O^3 = C^6H^6O \; ; \; CO^2,$$

gleichwie Benzoesäure in Benzol und Kohlensäure zerfällt.

Salicylsaures Methyl $C^8H^8O^3 = \left.\begin{matrix} CH^3 \\ C^7H^5O^2 \end{matrix}\right\} O$ ist das ätherische Oel der Gaultheria procumbens, von angenehmem Geruch, als Wintergreenöl zu Parfümerien dienend, hat ein V. G. = 1,2, siedet bei 224° und hat die Eigenschaften einer schwachen Säure. Durch Kalilauge wird es in Methylalkohol und Salicylsäure zersetzt.

Auch eine Nitrosalicylsäure (Anilsäure) $C^7H^5(NO^2)O^3$ entsteht durch Salpetersäure aus der Säure selbst, aus Salicin oder Indigo.

Anissäure $C^8H^8O^3$, durch Oxydation des ätherischen Oels aus Anis oder Fenchel mit Chromsäure, krystallisirt,

schmilzt bei 175°, ist flüchtig und nur in Alkohol löslich. Wird die Oxydation durch verdünnte Salpetersäure bewirkt, so entsteht Anisaldehyd, $C^8H^8O^2$, eine aromatisch riechende bei 254° siedende Flüssigkeit, welche mit alkoholischer Kalilösung den Anisalkohol $C^8H^{10}O^2$ giebt, der also zu jenem Aldehyd sich ebenso verhält, wie der Benzylalkohol zum Bittermandelöl. Bei seiner Oxydation entstehen das Aldehyd und die Säure.

Zur Toluolreihe rechnet man ferner die Gallussäure $C^7H^6O^5$, welche aus der in Galläpfeln etc. enthaltenen Gerbsäure durch verdünnte Säuren oder Alkalien oder durch Fermente entsteht. Feine nadelförmige Krystalle, welche 1 Mol. aq enthalten, schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser und in Alkohol löslich, giebt mit Eisenoxydsalzen eine blauschwarze Fällung wie Gerbsäure, fällt aber Leimauflösung nicht. Sie ist eine trihydrische Säure, reducirt Gold- und Silbersalze, und wird durch Ueberschufs starker Basen unter Aufnahme von Sauerstoff in dunkelbraune Substanzen verwandelt. Beim Erhitzen auf 220° zersetzt sie sich in Kohlensäure und Pyrogallussäure, $C^6H^6O^3$, welche dabei sublimirt, bitter schmeckt, sich in Wasser leicht löst, mit Alkalien sich wie Gallussäure verändert, die Salze edler Metalle gleichfalls reducirt, und Eisenoxydulsalze blauschwarz fällt. Da se beim Erhitzen mit feinzertheiltem Zink Benzol liefert, also sich wie Phenol $C^6H^6O^2$ verhält, so gehört sie in die Benzolgruppe.

Xylol C^8H^{10}.

Im rohen Holzgeist und in den leichten Steinkohlentheerölen findet sich dieser dem Benzol sehr ähnliche bei 126° siedende Kohlenwasserstoff, der nach seinem chemischen Verhalten gleich dem Toluol ein Abkömmling des Benzols und zwar Dimethylbenzol, $C^6H^4.(CH^3)^2$ ist. Durch oxydirende Mittel verwandelt er sich in Toluylsäure und in Phtalsäure.

Toluylsäure $C^8H^8O^2$, dem Anisaldehyd isomer, entsteht durch Erhitzen von Cymol mit verdünnter Salpetersäure, bildet feine bei 78° schmelzende Krystalle, siedet bei 264°, und ist in heifsem Wasser und in Alkohol leicht löslich. Mit

lk destillirt, liefert sie Toluol, zu dem sie sich verhält, s Benzoesäure zum Benzol. Es giebt von ihr mehrere mere Modificationen.

Phtalsäure $C^8H^6O^4$, auch aus Naphtalin und Chlor er Salpetersäure entstehend, weifse Blättchen, in heifsem asser und Alkohol leicht löslich, ist dihydrisch, zerfällt im Erhitzen in Wasser und Anhydrid, und hat noch zwei omere, Iso- und Terephtalsäure. Alle zersetzen sich beim hitzen mit Kali oder Kalk in Benzol und Kohlensäure.

Cumol. C^9H^{12}.

Auch dieser Kohlenwasserstoff findet sich in den leichten heerölen; aufserdem entsteht er bei der Destillation von uminsäure mit Kalk. Flüssig, V. G. 0,87, Sied. 148°. Er ird als Propylbenzol $C^6H^5.C^3H^7$ betrachtet; bei seiner xydation entsteht Benzosäure.

Zimmtalkohol $C^9H^{10}O$. In dem flüssigen Storax ist yracin, der Zimmtsäureäther dieses Alkohols, enthalten, elcher durch Kalilauge daraus erhalten wird. Er verflüchtigt ch bei der Destillation mit den Wasserdämpfen und bildet n Oel von angenehmem Geruch, kystallisirt später, schmilzt i 33° und siedet bei 250°. In Wasser ist er wenig löslich. ei seiner Oxydation entsteht Zimmtaldehyd und Zimmtsäure, ler, wenn dieselbe kräftiger ist, Bittermandelöl und Ben- esäure.

Zimmtäther $(C^9H^9)^2O$, aus dem vorigen und Borsäure- ıhydrid, ist eine flüssige Verbindung.

Zimmtaldehyd, C^9H^8O, ist die Hauptmasse des Zimmt- s, und entsteht auch, wenn man gewöhnliches Aldehyd mit Bit- rmandelöl und Chlorwasserstoffsäure erhitzt. Von starkem mmtgeruch, schwerer wie Wasser, und nur mit Wasser- mpfen flüchtig. Oxydirt sich an der Luft zu Zimmtsäure.

Zimmtsäure $C^9O^8O^2$. Bei der Behandlung des Sty- cins mit Kali entsteht zimmtsaures Kali, welches man durch ılorwasserstoffsäure zersetzt. Auch im Peru- und Tolubal- m ist sie enthalten. Geruchlose Krystalle, welche bei 137° hmelzen, sich in kaltem Wasser schwer lösen, und lösliche ılze geben, welche, wie die Säure selbst, denen der Benzoe- ure gleichen. Sie ist monohydrisch, $H.O.C^9H^7O$. Durch

schmilzt bei ..
Wird die Ox..
so entsteht ..
chende bei ...
Kalilösung ..
jenem Al..
zum Bittern.
dehyd ..
Zur ..
C^7H^6O..
säure ..
mente ..
aq enthal..
in Alko..
Fällung
ist eine
und wi..
von San..
Erhitze..
ro..
sch
Ga
du
Er
Pl..

...elöl und Benzoesäure;
...i Styrol C^8H^8, eine
...e Flüssigkeit, welche
... festes Metastyrol sich

... $(C^9H^7O)^2O$ ist fest

...m Storax durch Aus...
...en, bildet feine in Alkohol
...ein und ist zimmtsaurer Zim...
... O. Zerfällt durch Alkalien
...säure (s. oben).
... durch Kochen von Cumarin
...milzt bei 180°, löst sich in Wa...
... beim Schmelzen mit Aetzkali S...
... H^6O^2, in den Tonkabohnen. M...
... ist das Anhydrid der Cumarsäure
... starkem aromatischen Geruch
... siedend, in Wasser kaum löslich

...ymol $C^{10}H^{14}$.

...von Cuminum Cyminum (römischer
...sche Oel, von eigenthümlichem Ge-
...stellt diesen Kohlenwasserstoff dar.
...r bei 200—210° siedende Theil des

... einigen anderen ätherischen Oelen
...nd Cymen $C^{10}H^{16}$ das Thymol
... sich zum Cymol verhält, wie Phenol
...n Toluol, daher es zur Gruppe der
... Sechsgliedrige Krystalle von aroma-
... schmelzend, bei 230° siedend, wenig
... mit ihm ist der Cyminalkohol,
...hol zu Cressol sich verhaltend, aus
...holische Kalilösung sich bildend,
... bei 243° und löst sich nicht in

— Cyminol (Cyminaldehyd) $C^{10}H^{12}O$ macht einen Römischkümmelöls aus, und ist ein stark riechendes, siedendes Oel. — Cyminsäure $C^{10}H^{12}O^2$ entsteht Aldehyd durch Oxydation, krystallisirt, schmilzt bei ist flüchtig und in Wasser wenig löslich. Mit Kalk rt, liefert sie Cumol und Kohlensäure.

Naphtalin $C^{10}H^8$.

ieser kohlenstoffreiche Kohlenwasserstoff entsteht gleichbei der trocknen Destillation organischer Körper, findet daher im Steinkohlen- und Holztheer, und ist öfter als z in diesen oder in den Leitungsröhren zu beobachten; ldet sich auch, wenn die Dämpfe von Alkohol, Essig- u. s. w. durch rothglühende Röhren strömen. Destillirt Steinkohlentheer, und kühlt die bei 180—200° siedenden eile stark ab, so krystallisirt es heraus. Durch Sublition wird es gereinigt. Weiſse blättrige Krystalle von hdringendem Geruch, welche bei 79° schmelzen. Der depunkt ist 218°, jedoch verflüchtigt sich das N. schon it früher. Nicht in Wasser, leicht in heiſsem Alkoho d in Aether löslich. Es brennt mit heller stark ruſsender amme.

Das Naphtalin verbindet sich mit 2 und mit 4 At. Chlor $C^{10}H^8Cl^2$ und $C^{10}H^8Cl^4$. Aus diesen entstehen durch koholische Kalilösung Substitutionsprodukte, $C^{10}H^7Cl$ und $^{10}H^6Cl^2$, und aus diesen durch weitere Behandlung mit hlor eine Anzahl chlorreicherer und wasserstoffärmerer Verbindungen, die mit $C^{10}Cl^8$, Perchlornaphtalin, ihren Abschluſs erreichen.

Mit Salpetersäure entstehen vier Nitronaphtaline, $C^{10}H^7(NO^2)$ bis $C^{10}H^4(NO^2)^4$. Als Endprodukt erscheint Phtalsäure $C^8H^6O^4$ und Oxalsäure. Jene wurde schon beim Xylol (S. 314) angeführt, und da sie Benzol liefert, so gilt dies als ein Beweis, daſs auch das Naphtalin und seine Derivate von dem Benzol abstammen.

Löst man Naphtalin in Schwefelsäure auf, so bilden sich mehrere Säuren, z. B. Sulfonaphtalinsäure $C^{10}H^8SO^3$ und Disulfonaphtalinsäure $C^{10}H^8S^2O^6$.

Anthracen $C^{14}H^{10}$.
Chrysen $C^{18}H^{12}$.

Anthracen findet sich in den mindest flüchtigen len des Steinkohlentheers, krystallisirt, schmilzt bei 21 siedet über 300°.

Mit Salpetersäure liefert es Nitroverbindungen u Oxydationsprodukt Anthrachinon, $C^{14}H^8O^2$, einer stallisirten schmelzbaren Körper. Wird dieser mit Br handelt, und das Produkt $C^{14}H^6Br^2O^2$ mit Aetzk schmolzen, so entsteht Alizarin, $C^{14}H^8O^4$. Das A bildet sich ferner aus einem in der Krappwurzel enth Körper, Ruberythrinsäure, durch eine Art von Gä oder durch verdünnte Säuren oder Alkalien, neben Z Das Alizarin bildet rothgelbe Krystalle, wird beim E roth, läfst sich sublimiren, löst sich nicht in Wasser gelber Farbe in Alkohol, mit rother Farbe in Schwefe

Seine Auflösung in Alkalien ist purpurroth. Mit erde bildet es eine rothe unlösliche Verbindung (Krap Die Anwendung des Krapps zur Türkischrothfärberei darin, dafs mittelst essigsaurer Thonerde gebeizte Ze der Krappabkochung die Thonerdeverbindung in der fixiren.

Chrysen kommt mit dem Anthracen vor, ist abe weniger flüchtig, gelb gefärbt, und schmilzt erst bei 2

Anhang.
Terpene und Campher.

Viele in der Natur vorkommende Kohlenwasserst ben die Zusammensetzung C^5H^8 oder $C^{10}H^{16}$, und Terpene. Es sind dies die ätherischen Oele der Arten, die Terpentinöle, die der Citrus-Arten (Cit Pomeranzenöle), ferner Wachholderöl, Copaivaöl, Lawe Kümmelöl. Oft werden sie von sauerstoffhaltigen Verbind bald festen (Campher, Stearopten) bald flüssigen, be welche die Eigenschaften von Alkoholen, Aldehyde Säuren haben.

In ihren physikalischen Eigenschaften sind die Terpene sehr verschieden, so im Geruch, V. G., Siedepunkt und im optischen Verhalten.

Terpentinöl. Aus dem Stamm der Pinus-Arten fliefst der Terpentin, ein Gemenge von Harz und Terpentinöl, welches durch Destillation mit Wasser beide getrennt liefert. Das Terpentinöl ist dünnflüssig, riecht eigenthümlich, hat ein V. G. = 0,89 und siedet bei 160°. Es löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol. Das Oel gewisser Arten ist links drehend, das anderer rechts drehend. Destillirt man Fichtenzweige oder Nadeln mit Wasser, so erhält man ein mehr aromatisch riechendes Terpen, aus welchem das gewöhnliche erst entstanden zu sein scheint. Letzteres wird durch Wärme, durch Säuren u. s. w. ebenfalls modificirt, und dabei zum Theil in ein optisch inactives Oel verwandelt.

Durch längere Berührung mit Wasser und etwas Salpetersäure bildet sich Terpin $C^{10}H^{22}O^{3}$, ein zweigliedrig krystallisirter Körper, welcher sich in heifsem Wasser löst. Erhitzt man diese Lösung mit ein wenig Säure, so entsteht das flüssige, den Hyazinthen ähnlich riechende und bei 168° siedende Terpinol $C^{20}H^{34}O$. — An der Luft absorbirt das Terpentinöl Sauerstoff (unter Ozonbildung), verharzt sich; hierbei, so wie beim Erhitzen mit Salpetersäure bilden sich Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure und andere Glieder der Fettsäurereihe, aber auch Terephtalsäure.

Mit Chlorwasserstoffgas liefert es eine feste und eine flüssige Verbindung $C^{10}H^{17}Cl$, aus denen durch Erhitzen mit Kalk wieder Terpene, jedoch von anderen physikalischen Eigenschaften, abgeschieden werden.

Zu den Terpenen gehört auch der in gewissen Pflanzen vorkommende flüssige Kohlenwasserstoff, Camphen, aus welchen sich durch Oxydation wahrscheinlich die Campherarten bilden.

Campher (Japancampher) $C^{10}H^{16}O$ aus Laurus Camphora durch Destillation mit Wasser erhalten. Sechsgliedrige Krystalle, durchscheinend, zähe, von eigenthümlichem Geruch, V. G. 0,985, bei 175° schmelzend, bei 204° siedend, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstend. Schwer

löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Brennt mit stark rufsender Flamme.

Borneocampher $C^{10}H^{18}O$ aus Dryobalanops Camphora, hat ähnliche Eigenschaften, riecht jedoch anders, schmilzt bei 198° und siedet bei 212°. Aus den jüngeren Zweigen erhält man durch Destillation mit Wasser ein flüssiges Camphen (Borneen) $C^{10}H^{16}$, welches ebenso aus dem Borneocampher durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid entsteht. Umgekehrt verwandelt sich das Camphen durch Kalilauge wieder in den Campher.

Der Borneocampher verhält sich wie ein monohydrischer Alkohol $H.O.C^{10}H^{17}$. Erhitzt man ihn mit Säuren auf 200°, so entstehen zusammengesetzte Aether. Er bildet sich aus dem gewöhnlichen, wenn dieser mit alkoholischer Kalilösung auf 200° erhitzt wird.

Im gewöhnlichen Campher läfst sich 1 At. Wasserstoff durch Natrium, durch Methyl, Aethyl und Acetyl ersetzen.

Durch oxydirende Körper wird der Borneocampher in gewöhnlichen und dieser in Camphersäure $C^{10}H^{16}O^4$ verwandelt. Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung entsteht aufserdem Camphinsäure $C^{10}H^{16}O^2$, und beim Ueberleiten seiner Dämpfe über glühenden Kalk Campholsäure $C^{10}H^{18}O^2$.

Alle diese Erscheinungen deuten darauf, dafs der Campher gleichsam ein Aldehyd ist.

Mit Phosphorsäureanhydrid destillirt, liefert er Cymol, Xylol, Toluol u. s. w.

Pfeffermünzcampher (Menthol) $C^{10}H^{20}O$ scheidet sich aus dem Pfeffermünzöl in Krystallen ab, riecht und schmeckt intensiv, schmilzt bei 36° und siedet bei 210°, verhält sich dem Borneocampher ähnlich, und liefert ein Menthen $C^{10}H^{18}$.

Cautschuck ist der eingetrocknete Milchsaft von mehreren Pflanzen, besonders Ficus-Arten. Er ist im reinen Zustande weifs, wird beim mechanischen Behandeln in der Wärme plastisch, läfst sich dann mit Schwefel imprägniren (vulcanisiren), löst sich in Schwefelkohlenstoff, Aether und flüssigen Kohlenwasserstoffen, schmilzt unter Zersetzung und liefert dabei eine Reihe von Kohlenwasserstoffen.

Gutta Percha von Isonandra-Arten, ist ein sehr ähnlicher Körper, jedoch in der Kälte hart.

Cautschuk = C^8H^{14} und Gutta Percha $C^{10}H^{16}$ reihen sich an die Terpene und Camphene an.

Harze.

Im Pflanzenreich viel verbreitete Körper, welche, wie es scheint, aus ätherischen Oelen durch Oxydation entstehen, und oft mit diesen ausfliefsen (S. Terpentin S. 319). Ihre gelbe oder braune Farbe rührt von färbenden Stoffen her, denn im reinen Zustande sind sie weifs. Die meisten sind amorph, einige indessen krystallisiren. Sie sind schmelzbar, zersetzen sich in der Hitze, und brennen mit rufsender Flamme. In Wasser sind sie unlöslich; ihre Löslichkeit in Alkohol, Aether u. s. w. ist eine sehr verschiedene. Die natürlichen Harze sind meist Gemenge von mehreren, deren Trennung durch Lösungsmittel nicht immer gut gelingt.

Sie verhalten sich wie schwache Säuren, insofern sie mit den Basen Verbindungen eingehen.

Fichtenharz, aus den Pinus-Arten, heifst nach dem Schmelzen Colophonium, und besteht aus einem in Alkohol leichter löslichen Alphaharz (Pininsäure) und aus Betaharz (Sylvinsäure), welches krystallisirt und $C^{20}H^{30}O^2$ ist. Das Fichtenharz giebt mit Kalilauge die technisch benutzte Harzseife. Bei der trocknen Destillation giebt es Terpene und andere Kohlenwasserstoffe.

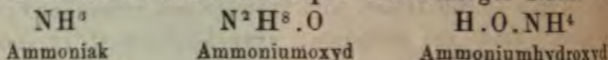
Zu den halbflüssigen Harzen oder Balsamen gehört der Perubalsam von Myroxylon peruiferum, der flüssige Storax von Liquidambar Styraciflua und der Copaivabalsam von Copaifera-Arten, der aus einem krystallisirten Harz und einem flüssigen Terpen besteht.

Unter den fossilen Harzen ist der Bernstein hervorzuheben, welcher neben mehreren Harzen Bernsteinsäure enthält.

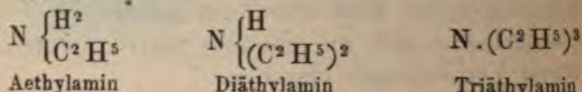
IV. Gruppe der Ammoniakderivate.

Das Ammoniak ist, seiner hauptsächlichen Bildungsweise zufolge, eigentlich eine organische Verbindung. In ihm erscheint der Stickstoff dreiwerthig. Wir nehmen an, daſs das Ammoniak durch Berührung mit Wasser in eine monohydrische Basis: Ammoniumhydroxyd, $H.O.(NH^4)$, übergehe, aus welcher durch Säuren die gewöhnlichen sogenannten Ammoniaksalze entspringen. Das Ammonium, NH^4, ist ein einwerthiges elektropositives Radikal gleich dem Kalium und Silber; in ihm fungirt der Stickstoff als fünfwerthiges Element.

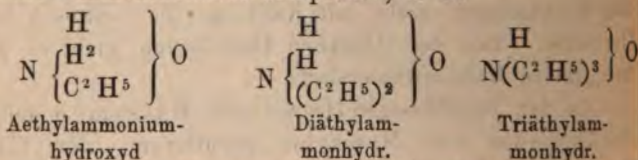
Im Ammoniak und im Ammonium kann der Wasserstoff theilweise oder ganz durch organische Radikale ersetzt werden; es entstehen dadurch Körper von analoger Natur wie


NH^3 Ammoniak — $N^2H^8.O$ Ammoniumoxyd — $H.O.NH^4$ Ammoniumhydroxyd

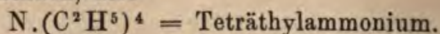
Findet diese Vertretung im Ammoniak statt, so entsteht ein Amin. Z. B.


$N\begin{cases}H^2\\C^2H^5\end{cases}$ Aethylamin — $N\begin{cases}H\\(C^2H^5)^2\end{cases}$ Diäthylamin — $N.(C^2H^5)^3$ Triäthylamin

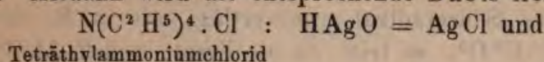
Diese Körper gleichen dem Ammoniak in jeder Hinsicht. Mit Säuren liefern sie Salze, welche den Ammoniaksalzen höchst ähnlich sind. Es wird daher vorausgesetzt, daſs jedem Amin eine Ammoniumbasis entspreche, z. B.


$\left.\begin{matrix}H\\N\begin{cases}H^2\\C^2H^5\end{cases}\end{matrix}\right\}O$ Aethylammoniumhydroxyd — $\left.\begin{matrix}H\\N\begin{cases}H\\(C^2H^5)^2\end{cases}\end{matrix}\right\}O$ Diäthylammonhydr. — $\left.\begin{matrix}H\\N(C^2H^5)^3\end{matrix}\right\}O$ Triäthylammonhydr.

Indessen sind diese Basen ebenso wenig isolirbar wie das Ammoniumhydroxyd; durch starke Basen aus ihren Salzen abgeschieden, zerfallen sie in Wasser und das betreffende Amin. Dagegen hat ein Triamin die Fähigkeit, sich, gleichwie NH^3 mit H, mit 1 At. des Radikals zu einem Ammonium zu verbinden, also

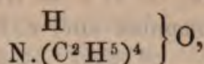

$$N.(C^2H^5)^4 = \text{Teträthylammonium.}$$

Die Chloride und Jodide dieser Ammoniumderivate werden durch Alkalien nicht zersetzt, wohl aber durch Silberoxyd. Alsdann wird die entsprechende Basis frei. Z. B.



$$N(C^2H^5)^4.Cl \ : \ HAgO = AgCl \text{ und}$$

Tetrāthylammoniumchlorid

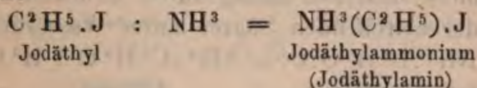


$$\left.\begin{matrix} H \\ N.(C^2H^5)^4 \end{matrix}\right\} O,$$

Tetrāthylammoniumhydroxyd.

Diese Hydroxyde sind den ätzenden Alkalien ähnliche sehr starke Basen.

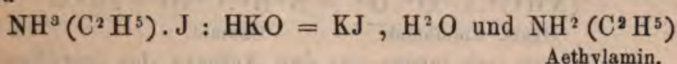
Zwei Bildungsweisen der Amine sind vorzugsweise wichtig: 1. durch Einwirkung der Chloride, Bromide oder Jodide der Alkoholradikale auf die alkoholische Lösung von Ammoniak. Z. B.



$$C^2H^5.J \ : \ NH^3 = NH^3(C^2H^5).J$$

Jodäthyl — Jodäthylammonium (Jodäthylamin)

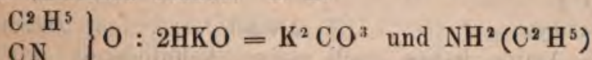
und



$$NH^3(C^2H^5).J : HKO = KJ \text{ , } H^2O \text{ und } NH^2(C^2H^5)$$

Aethylamin.

2. Durch Erhitzen der cyansauren Aether mit Kalilauge, wobei natürlich nicht cyansaures Kali und der betreffende Alkohol entstehen können. Z. B.

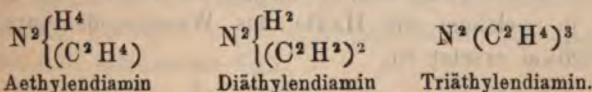


$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ CN \end{matrix}\right\} O : 2HKO = K^2CO^3 \text{ und } NH^2(C^2H^5)$$

Cyansaures Aethyl — Aethylamin.

Durch fortgesetzte Wirkung der Chlor- oder Jodverbindungen auf die Amine bilden sich die Verbindungen mit 2 und 3 At. Radikal und schliefslich die Tetrammoniumverbindungen.

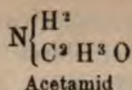
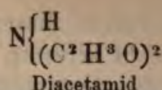
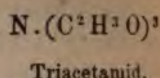
Tritt das zweiwerthige Radikal eines dihydrischen Alkohols, z. B. Aethylen C^2H^4 für Wasserstoff ein, so erfolgt dies in zwei Mol. Ammoniak; es entstehen dann Diamine, z. B.



$$N^2\begin{cases} H^4 \\ (C^2H^4) \end{cases} \qquad N^2\begin{cases} H^2 \\ (C^2H^4)^2 \end{cases} \qquad N^2(C^2H^4)^3$$

Aethylendiamin — Diäthylendiamin — Triäthylendiamin.

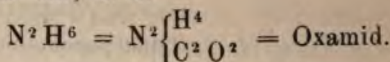
Wenn der Wasserstoff des Ammoniaks durch Säureradikale ersetzt ist, so entstehen die Amide. Tritt z. B. das Radikal der Essigsäure, das Acetyl C^2H^3O, für den Wasserstoff ein, so entstehen

$N\begin{cases}H^2\\C^2H^3O\end{cases}$ $\quad$ $N\begin{cases}H\\(C^2H^3O)^2\end{cases}$ $\quad$ $N.(C^2H^3O)^3$

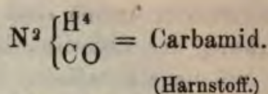
Acetamid — Diacetamid — Triacetamid.

Ist das Säureradikal zweiwerthig, wie z. B. das der Oxalsäure, C^2O^2, so tritt es als Ersatz von 2 At. H in 2 Mol. Ammoniak ein; z. B.



$$N^2H^6 = N^2\begin{cases}H^4\\C^2O^2\end{cases} = \text{Oxamid.}$$

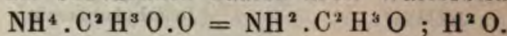
Oder wenn das Radikal der Kohlensäure H^2CO^3, also CO eintritt,



$$N^2\begin{cases}H^4\\CO\end{cases} = \text{Carbamid.}$$

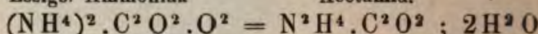
(Harnstoff.)

Die Amide entstehen häufig durch Erhitzen der Ammoniaksalze der betreffenden Säuren unter Wasserbildung. Z. B.



$$NH^4.C^2H^3O.O = NH^2.C^2H^3O \;;\; H^2O.$$

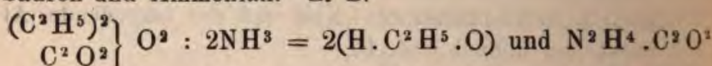
Essigs. Ammoniak — Acetamid.



$$(NH^4)^2.C^2O^2.O^2 = N^2H^4.C^2O^2 \;;\; 2H^2O$$

Oxals. Ammoniak — Oxamid.

Sie bilden sich ferner aus den Aethern der betreffenden Säuren und Ammoniak. Z. B.

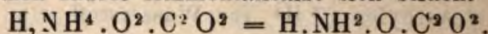


$$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)^2\\C^2O^2\end{matrix}\right\} O^2 : 2NH^3 = 2(H.C^2H^5.O) \text{ und } N^2H^4.C^2O^2$$

Oxals. Aethyl — Alkohol — Oxamid.

Die Amide haben noch einige Aehnlichkeit mit dem Ammoniak; mit den Säuren bilden sie Salze. Allein andererseits läſst sich 1 At. H in ihnen auch durch ein einwerthiges Metall (Ag) ersetzen.

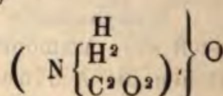
Entschiedene Säuren sind die Aminsäuren, welche beim Erhitzen saurer Ammoniaksalze sich bilden. Z. B.



$$H,NH^4.O^2.C^2O^2 = H.NH^2.O.C^2O^2.$$

Zweifach oxals. Ammoniak. — Oxaminsäure.

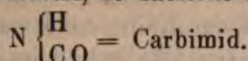
Eine solche Säure enthält mithin als Radikal ein Ammonium, in welchem die Hälfte des Wasserstoffs durch ein Säureradikal ersetzt ist,



$$\left.\begin{matrix}H\\ \left(N\begin{cases}H^2\\C^2O^2\end{cases}\right)\end{matrix}\right\} O$$

aber dieses Hydroxyd hat den entgegengesetzten Charakter des Ammoniumhydroxyds.

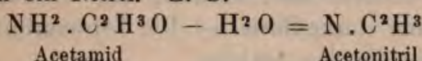
Sind im Ammoniak zwei At. Wasserstoff durch ein zweiwerthiges Radikal ersetzt, so entsteht ein Imid



$$N\begin{cases}H\\CO\end{cases} = \text{Carbimid.}$$

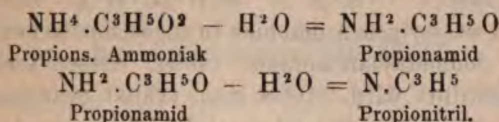
Nitrile heifsen Verbindungen, welche aus dem Ammoniak gleichsam dadurch entstanden sind, dafs an die Stelle der drei At H ein dreiwerthiges Radikal getreten ist.

Werden einem Amid die Elemente des Wassers entzogen, so bildet sich ein Nitril. Z. B.



$$\underset{\text{Acetamid}}{NH^2.C^2H^3O} - H^2O = \underset{\text{Acetonitril}}{N.C^2H^3}$$

oder



$$\underset{\text{Propions. Ammoniak}}{NH^4.C^3H^5O^2} - H^2O = \underset{\text{Propionamid}}{NH^2.C^3H^5O}$$

$$\underset{\text{Propionamid}}{NH^2.C^3H^5O} - H^2O = \underset{\text{Propionitril.}}{N.C^3H^5}$$

Von der allgemeinen Form $N.C^nH^{2n-1}$, sind die Nitrile zugleich $NC.C^nH^{2n+1}$ d. h. die Cyanverbindungen der Alkoholradikale.

Acetonitril $NC^2H^3 = NC.CH^3$ Cyanmethyl
Propionitril $NC^3H^5 = NC.C^2H^5$ Cyanäthyl
Butyronitril $NC^4H^7 = NC.C^3H^7$ Cyanpropyl
Valeronitril $NC^5H^9 = NC.C^4H^9$ Cyanbutyl.

Kommen die Nitrile mit Wasserstoff im Entstehungsmoment zusammen, so nehmen sie 2 Mol. (4 At.) desselben auf und verwandeln sich in Amine.

Acetonitril $+ 2H^2 = NH^2(C^2H^5)$ Aethylamin
Propionitril $+ 2H^2 = NH^2(C^3H^7)$ Propylamin
Butyronitril $+ 2H^2 = NH^2(C^4H^9)$ Butylamin
Valeronitril $+ 2H^2 = NH^2(C^5H^{11})$ Amylamin.

Durch Aufnahme der Elemente des Wassers können die Nitrile wieder in die Ammoniaksalze der betreffenden Säuren verwandelt werden. So giebt Acetonitril mit Kalilauge Ammoniak und essigsaures Kali.

1. Ammoniakderivate der Alkohole.

a. Amine.

Methylamin. $CH^5N = N.H^2(CH^3)$, wird aus Jod-

methyl und Ammoniak erhalten, indem das hierbei entstehende Jodmethylammonium mit Kalilauge erhitzt wird. Wie Ammoniak riechendes, in der Kälte condensirbares, in Wasser leicht lösliches Gas, dessen alkalische Lösung mit den Säuren neutrale Salze bildet. — Auch das Dimethylamin $C^2H^7N = N.H(CH^3)^2$ verhält sich ähnlich und ist erst unter 8° flüssig. — Trimethylamin, $C^3H^9N = N(CH^3)^3$, in der Heringslake und in Theerölen nachgewiesen, hat dieselben Eigenschaften, riecht etwas anders, und verhält sich in Gegenwart von Wasser wie eine starke Basis. — Die Tetraverbindungen verhalten sich wie die des Aethyls.

Aethylamin $C^2H^7N = N.H^2(C^2H^5)$. Man erhitzt Jodäthyl mit wässerigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren, wobei sich Jodmethylammonium bildet, dessen Lösung mit Kalilauge destillirt wird. Oder man erhitzt cyansaures oder cyanursaures Aethyl mit letzterer. Das fast wie Ammoniak riechende Gas verdichtet sich beim Abkühlen zu einer Flüssigkeit, deren V. G. = 0,696 (bei 0°) ist, und welche bei 19° siedet. Es löst sich in Wasser sehr reichlich auf; diese Auflösung ist stark alkalisch, selbst ätzend, sie wirkt wie eine Basis, welche als Aethylammoniumhydroxyd $\left.\begin{matrix} H \\ N\begin{cases} H^3 \\ C^2H^5 \end{cases} \end{matrix}\right\} O$ betrachtet werden kann. Die Chlorverbindung ist dem Salmiak ähnlich, aber in absolutem Alkohol löslich und giebt wie jener mit Platinchlorid ein gelbes Doppelsalz. Das Aethylammonium kann im Alaun ohne Formänderung die Stelle des Ammoniums oder Kaliums vertreten. — Durch fernere Behandlung von Aethylamin mit Jodäthyl entsteht Diäthylamin $C^4H^{11}N = NH(C^2H^5)^2$, bei 57° siedend, und mit Wasser gleichfalls eine starke Basis darstellend. — Auf gleiche Art entsteht Triäthylamin $C^6H^{15}N = N.(C^2H^5)^3$, bei 96° siedend, stark alkalisch, in Wasser wenig löslich. Beide geben Salze.

Wird das Triamin mit Jodäthyl auf 100° erwärmt, so entstehen weiſse Krystalle von Jodteträthylammonium $N(C^2H^5)^4 .J$; durch Zusatz von Silberoxyd zu seiner Lösung entsteht unter Abscheidung von Jodsilber eine stark alkalische und ätzende Auflösung von Teträthylammoniumhydroxyd,

$\left.\begin{matrix} H \\ N(C^2H^5)^4 \end{matrix}\right\} O$, welches krystallisirt, zerfliefst und Kohlensäure anzieht. Von Kalilauge werden seine Salze nicht zersetzt. — Das Jodid verbindet sich mit 2 At. Jod zu schwarzen Krystallen von Trijodid, $N(C^2H^5)^4.J^3$.

Propylamin und Isopropylamin, Butylamin und Isobutylamin, Amylamin u. s. w. haben ähnliche Bildung und Eigenschaften.

Aethylenamin. Durch die Wirkung von Aethylenchlorid $C^2H^4 . Cl^2$ auf Ammoniak entstehen Diamine (vgl. S. 323), Flüssigkeiten, welche sich gegen Säuren wie Basen verhalten.

b. Amide und Aminsäuren.

Formamid $CH^3NO = NH^2(CHO)$ bildet sich aus ameisensaurem Aethyl und Ammoniakgas, und ist eine bei 194° siedende Flüssigkeit.

Acetamid, $C^2H^5NO = NH^2 (C^2H^3O)$, aus essigsaurem Aethyl und Ammoniak oder durch Erhitzen von essigsaurem Ammoniak, krystallisirt, schmilzt bei 78°, siedet bei 222°, löst sich in Wasser und wird durch Phosphorsäureanhydrid in Acetonitril verwandelt. — Aus letzterem und Essigsäure entsteht das ähnliche Diacetamid $NH(C^2H^3O)^2$, und bei Anwendung von Essigsäureanhydrid das Triacetamid, $N(C^2H^3O)^3$. Im Acetamid kann 1 At. Wasserstoff sowohl durch Säureradikale, als auch durch Metalle oder durch Aethyl ersetzt werden.

Oxamid $C^2H^4N^2O^2 = N^2H^4(C^2O^2)$ bildet sich aus oxalsaurem Aethyl und Ammoniak oder durch Erhitzen von neutralem oxalsaurem Ammoniak. Krystallinisch, in Wasser kaum löslich, wird mit Wasser bei 200° wieder zu oxalsaurem Ammoniak, verwandelt sich durch Phosphorsäureanhydrid in Cyan (gleichsam dem Nitril der Oxalsäure). — Indem zweifach oxalsaures Ammoniak beim Erhitzen Wasser liefert, bleibt Oxaminsäure $C^2H^3NO^3 = H.O.NH^2 (C^2O^2)$ (S. 324), eine monohydrische in Wasser schwerlösliche Säure, deren Ammoniaksalz durch Kochen von Oxamid mit Ammoniak sich bildet.

Carbamid $CH^4N^2O = N^2H^4(CO)$, das Amid der Kohlensäure, ist der Harnstoff. Dieser Körper ist gleich wichtig in physiologischer Beziehung durch sein Vorkommen im Harn des Menschen und der höheren Thierklassen wie durch seine künstliche Bildung.

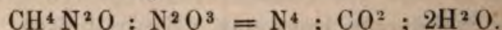
Harn wird durch Abdampfen stark concentrirt, mit Salpetersäure versetzt und abgekühlt; es krystallisirt salpetersaurer Harnstoff, welchen man durch kohlensauren Baryt zersetzt, worauf man den Harnstoff durch Alkohol auszieht.

Viel bequemer ist die künstliche Darstellung, welche wir Wöhler verdanken, wichtig, weil sie die erste war, welche sich auf einen im lebenden Organismus gebildeten Körper bezog.

Cyansaures Ammoniak und Harnstoff sind isomer (S. 251). Man zersetzt cyansaures Kali durch schwefelsaures Ammoniak, scheidet das schwefelsaure Kali durch Krystallisation ab, und dampft ab. Die Flüssigkeit reagirt dann nicht mehr auf Ammoniak und Cyansäure, sondern giebt nach hinreichender Concentration Krystalle von Harnstoff*)

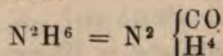
Er bildet farblose viergliedrige Krystalle, ist in Wasser und Alkohol leichtlöslich und schmilzt bei 120°.

Beim Erhitzen zerlegt er sich in Cyanursäure und Ammoniak (S. 251), denn da jene mit der Cyansäure isomer ist, so ist der Harnstoff auch mit dem cyansauren Ammoniak isomer. Durch Erhitzen mit Wasser über 100°, oder mit starken Basen oder mit Schwefelsäure liefert er Ammoniak und Kohlensäure. Er ist nämlich gleichsam kohlensaures Ammoniak weniger 2 Mol. Wasser, deren Elemente in diesen Fällen hinzutreten. Mit salpetriger Säure bildet er Wasser, Kohlensäure und Stickgas:



$$CH^4N^2O : N^2O^3 = N^4 ; CO^2 ; 2H^2O.$$

Der Harnstoff wird als ein Amid, als Carbamid (Amid der Kohlensäure) betrachtet. Er entspricht 2 Mol. Ammoniak, in welchen 2H durch das zweiwerthige Kohlensäureradikal Carbonyl CO ersetzt sind:

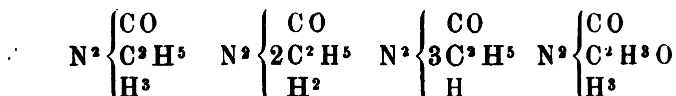


$$N^2H^6 = N^2 \begin{cases} CO \\ H^4 \end{cases}$$

*) Auch aus Carbonylchlorid (S. 112) und Ammoniak entsteht er.

Der Harnstoff verbindet sich mit Säuren (Chlorwasserstoff-, Salpeter-, Oxalsäure etc.), mit Basisanhydriden (Quecksilberoxyd), mit Salzen (Chlornatrium u. s. w.).

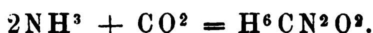
Im Harnstoff lassen sich 1 bis 3 At. Wasserstoff durch zusammengesetzte (Alkohol- oder Säure-) Radikale ersetzen, z. B.



$$N^2\begin{cases}CO\\C^2H^5\\H^3\end{cases}\quad N^2\begin{cases}CO\\2C^2H^5\\H^2\end{cases}\quad N^2\begin{cases}CO\\3C^2H^5\\H\end{cases}\quad N^2\begin{cases}CO\\C^2H^3O\\H^3\end{cases}$$

Aethylharnstoff Diäthylharnstoff Triäthylharnstoff Acetylharnstoff.

Carbaminsäure, CH^3NO, ist in isolirter Form unbekannt. Ammoniakgas und Kohlensäureanhydrid verdichten sich zu einem festen weifsen Körper, welcher die Bestandtheile von 2 Vol. des ersteren und 1 Vol. der letzteren enthält.



$$2NH^3 + CO^2 = H^6CN^2O^2.$$

Dies ist carbaminsaures Ammoniak, $NH^4.O.NH^2(CO)$, welches sich durch Wasser in kohlensaures Ammoniak verwandelt.

Die Säure selbst wäre $H.O.NH^2(CO)$. Tritt an Stelle des Wasserstoffs ein Alkoholradikal (Methyl, Aethyl), so entstehen carbaminsaure Aether (Urethane).

Succinamid, $C^4H^8N^2O^2 = N^2H^4(C^4H^4O^2)$, aus bernsteinsauren Aethern und Ammoniak, ist dem Oxamid ähnlich, und liefert beim Erhitzen $NH(C^4H^4O^2)$ = Succinimid, leichtlöslich, ein krystallisirtes Hydrat bildend.

Malamid oder Asparagin, $C^4H^8N^2O^3$, das Amid der Aepfelsäure, $N^2H^4(C^4H^4O^3)$, findet sich im Spargel, vielen Pflanzenkeimen, Wurzeln, und wird daraus durch Ausziehen mit Wasser gewonnen. Es bildet mit 1 Mol. aq schöne zweigliedrige hemiedrische Krystalle, löst sich in Wasser aber schwer, und giebt mit Säuren und mit Basen Verbindungen. Durch salpetrige Säure wird es in Aepfelsäure, Stickgas und Wasser, durch Fermente in Bernsteinsäure verwandelt.

Asparaginsäure (Amidobernsteinsäure), $C^4H^7NO^4 = H^2.O^2.NH(C^4H^4O^2)$, bildet sich beim Kochen von Asparagin mit Wasser, wässerigen Säuren oder Alkalien; schwerlösliche Krystalle, deren Lösung gleich der des Asparagins die Polarisationsebene dreht. Verhält sich gegen

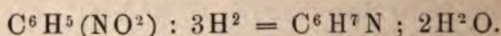
stärkere Säuren wie eine Basis, und liefert mit salpetriger S. gleichfalls Aepfelsäure. — Erhitzt man zweifach äpfelsaures Ammoniak auf 200° und kocht den Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure, so erhält man eine optisch unwirksame Asparaginsäure.

2. Ammoniakderivate der aromatischen Verbindungen.

Die Amine der aromatischen Verbindungen, d. h. die durch Eintreten von Radikalen an Stelle von Wasserstoff im Ammoniak entstehenden Verbindungen werden meistens aus den betreffenden Nitroverbindungen durch reducirende Körper (Wasserstoff, Schwefelwasserstoff etc.) erhalten.

Bezolderivate.

Anilin (Phenylamin), $C^6H^7N = N\begin{cases}H^2\\C^6H^5\end{cases}$, bildet sich neben ähnlichen Körpern bei der trocknen Destillation der Steinkohlen, des Indigo u. s. w. Man erhält es aus Steinkohlentheer, und zwar aus den schwereren Oelen desselben, durch Chlorwassersoffsäure, mit welcher es eine krystallisirte Verbindung bildet. Weit wichtiger noch ist seine Darstellung aus Benzol oder vielmehr aus Nitrobenzol, durch Behandeln desselben mit Eisen und Essigsäure oder mit Zinkstaub und Wasser:

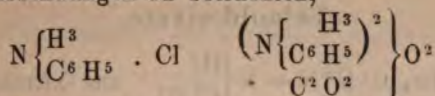


$$\underset{\text{Nitrobenzol.}}{C^6H^5(NO^2)} : 3H^2 = C^6H^7N ; 2H^2O.$$

Anilin ist eine farblose erstarrende Flüssigkeit von angenehmem Geruch, hat ein V. G. von 1,026 bei 0° und siedet bei 185°. Es löst sich in Wasser wenig, in Alkohol leicht auf. An der Luft färbt es sich braun. Mit Chlorkalklösung giebt es eine violette, mit Chromsäure eine blaue Färbung. Gleich dem Ammoniak fällt es Metallsalze und liefert mit den Säuren krystallisirte lösliche Salze.

Chlorwasserstoff-Anilin, $C^6H^7N.HCl$ oder vielmehr $C^6H^8N.Cl$, ist auch in Alkohol löslich, und giebt mit Platinchlorid ein in Alkohol unlösliches gelbes Doppelsalz. *Oxalsaures* Anilin, $(C^6H^7N)^2C^2H^2O^4$, krystallisirt sehr

gut. Diese Salze sind analog den Ammoniaksalzen als Phenylammoniumverbindungen zu betrachten,

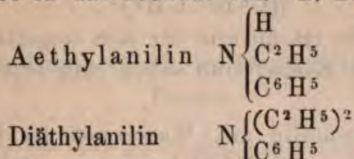


Durch Chlor entstehen aus dem Anilin Substitutionsprodukte, in welchen das Chlor den Wasserstoff des Phenyls vertritt: Chloranilin $NH^2(C^6H^4Cl)$, Dichloranilin $NH^2(C^6H^3Cl^2)$, Trichloranilin $NH^2(C^6H^2Cl^3)$.

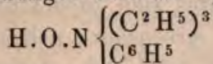
Nitranilin, $NH^2(C^6H^4.NO^2)$, bildet sich durch Reduktion des Dinitrobenzols (S. 306).

Von allen diesen Verbindungen giebt es Isomere, von denen man annimmt, daſs die Substitution sich auf den auſserhalb des Radikals befindlichen Wasserstoff erstreckt.

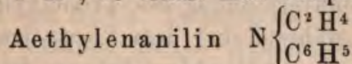
Wird Anilin mit den Jodiden der Alkoholradikale erhitzt, so treten letztere in das Produkt ein. Z. B.



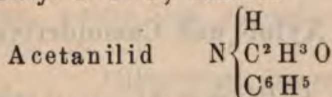
selbst die Tetraverbindungen sind als Hydroxyde bekannt, wie



Erfolgt die Substitution durch ein zweiwerthiges Radikal, z. B. Aethylen, C^2H^4, so erhält man beispielsweise

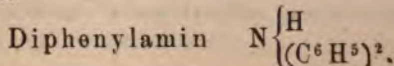


Ebenso können Säureradikale für den Wasserstoff eintreten, wie z. B. Acetyl C^2H^3O, wodurch



entsteht. Hierher gehört auch das Phenylcarbamid oder der Phenylharnstoff und das Diphenylcarbamid.

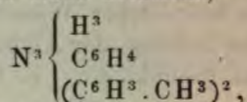
Sind im Ammoniak 2 At. Wasserstoff durch Phenyl ersetzt, so entsteht



Toluolderivate.

Toluidin, $C^7H^9N = N\begin{cases}H^2\\C^7H^7,\end{cases}$ aus Nitrotoluol analog dem Anilin darstellbar, existirt in Form von Isomeren, von denen zwei flüssig sind, eine dritte fest ist.

Zu den Derivaten des Toluidins sind die Anilinfarben zu stellen. Wird rohes Anilin, welches ein Gemenge von diesem und von Toluidin ist, mit Quecksilberchlorid oder mit Arsensäure behandelt, so entsteht ein intensiv roth gefärbtes Salz von Rosanilin (Fuchsin), $C^{20}H^{19}N^3$, dessen Constitution als die eines Triamins,



$$N^3\begin{cases}H^3\\C^6H^4\\(C^6H^3.CH^3)^2,\end{cases}$$

gedacht wird. Es ist an und für sich ungefärbt, aber seine Salze (mit 1 Mol. Säure) sind schön roth (die rothen Anilinfarben).

Während Rosanilin mit Wasserstoff im Entstehungsmoment Leukanilin, $C^{20}H^{21}N^3$, giebt, welches durch Oxydation wieder in ersteres sich zurückführen läfst, bilden sich unter Anwendung von Arsensäure neben Rosanilin gelbe Salze des Chrysanilins, $C^{20}H^{17}N^3$. Aufserdem lassen sich die 3 At. Wasserstoff im Rosanilin durch 3 At. Methyl ersetzen; die Chlorwasserstoffverbindung des Trimethylrosanilins heifst Anilinviolet, während bei dem Ersatz jener durch 3 At. Phenyl das Salz als Anilinblau bekannt ist.

Xylol- und Cumolderivate.

Xylidin, $C^8H^{11}N = N\begin{cases}H^2\\C^8H^9,\end{cases}$ geht aus der Reduktion der Nitroverbindungen des Xylols hervor, gleicht dem Anilin in jeder Hinsicht, ist aber bezüglich seiner Isomeren noch nicht genügend bekannt.

In gleicher Weise existirt ein Cumidin, $C^9H^{13}N$.

Naphtalinderivate.

Wird Nitronaphtalin der Reduction unterworfen, so bildet :h **Naphtylamin**, $C^{10}H^{9}N = N\begin{cases}H^{2}\\C^{10}H^{7}\end{cases}$, feine Nadeln, genehm riechend, bei 50° schmelzend und leicht subli- irend, nicht in Wasser, aber in Alkohol löslich. Es färbt :h an der Luft roth, und liefert Salze, welche mit Silber- lzen, Eisen- oder Zinnchlorid einen blauen Niederschlag ben. Analog entsteht aus dem Dinitronaphtalin das **Naph- lendiamin**, $C^{10}H^{11}N^{2} = N^{2}\begin{cases}H^{4}\\C^{10}H^{6}\end{cases}$, prismatische, bei 0° schmelzende Krystalle, und aus Trinitronaphtalin ein **riamin** $C^{10}H^{11}N^{3} = N^{3}\begin{cases}H^{6}\\C^{10}H^{5}\end{cases}$.

nderweitige durch trockene Destillation entstehende Basen.

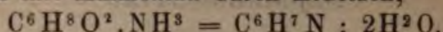
Nur kurz seien die neben dem Anilin etc. i mSteinkohlen- eer und im Thieröl (dem Theer von der Destillation fett- 3ier Knochen) nachgewiesenen Ammoniakderivate erwähnt. heilweise dieselben Körper bilden sich auch beim Erhitzen ›r Pflanzenbasen oder Alkaloide für sich oder mit Aetzkali.

Aus ihren Reaktionen darf man schliefsen, dafs sie, ob- ohl theilweise dem Anilin, Toluidin etc. isomer, doch anders nstituirt sind, nämlich keinen Wasserstoff als solchen ent- ılten. Mit Jodäthyl geben sie Jodüre, aus welchen mit ülfe von Silberoxyd lösliche nicht flüchtige Ammonium- ydroxyde entstehen, welche den alkoholischen Tetraver- ndungen entsprechen.

		Siedepunkt	Isomer dem
Pyridin	$C^{5}H^{5}N$	117°	
Picolin	$C^{6}H^{7}N$	135°	Anilin,
Lutidin	$C^{7}H^{9}N$	154°	Tolnidin,
Collidin	$C^{8}H^{11}N$	170°	Xylidin,
Parvolin	$C^{9}H^{13}N$	188°	Cumidin

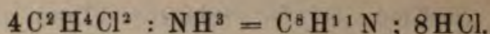
nd noch einige kohlenstoffreichere.

Picolin hat man ferner erhalten aus einer Verbindung von Acrolein mit Ammoniak durch Erhitzen,



$$C^6H^8O^2.NH^3 = C^6H^7N \; ; \; 2H^2O.$$

Behandelt man das aus Chloräthyl und Chlor entstehende Aethylidenchlorid, $C^2H^4Cl^2$ mit Ammoniak, so bildet sich Collidin,



$$4C^2H^4Cl^2 : NH^3 = C^8H^{11}N \; ; \; 8HCl.$$

Alle diese Basen sind flüssig, und zeichnen sich durch besondere Gerüche aus; die kohlenstoffärmeren lösen sich in Wasser auf.

Eine zweite Reihe bilden Chinolin, Lepidin und Cryptidin. Chinolin, C^9H^7N, bei 238° siedend, in Wasser unlöslich, soll sich verschieden verhalten, je nachdem es aus Steinkohlentheer oder aus Cinchonin dargestellt wurde.

c. **Pflanzenbasen** (Alkaloide).

In vielen Pflanzenfamilien finden sich, frei oder an Säuren gebunden, kleine Mengen von Basen, welche sämmtlich stickstoffhaltig und offenbar dem Ammoniak analog sind, obwohl sich über ihre Constitution noch nichts Bestimmtes sagen läſst. Sie reagiren alkalisch, schmecken oft sehr bitter, wenngleich viele in Wasser sehr schwer löslich sind, wogegen sie sich in Alkohol, zum Theil auch in Aether auflösen. Sie wirken meist sehr heftig auf den Organismus, sind zum Theil sehr starke Gifte, aber auch sehr wichtige Arzneimittel.

Die Minderzahl ist flüssig und flüchtig; diese sind sauerstofffrei (Coniin, Nicotin). Die meisten sind fest, krystallisirbar, nicht flüchtig und sauerstoffhaltig.

Gleich dem Ammoniak und dessen Derivaten geben sie mit Chlorwasserstoff ohne Wasser abzuscheiden Salze, und diese Salze verbinden sich mit Platinchlorid zu Doppelsalzen, welche dem Ammoniumplatinchlorid gleichen*).

Man zieht sie aus den Pflanzenstoffen durch eine Säure aus und scheidet sie durch Kali oder Kalk, und zwar die

*) Sie sind als Analoga des Ammoniaks und der Amine nicht an sich Basen, sondern werden zu solchen erst durch Hinzutreten des Wassers. Man dürfte sie vielleicht als natürliche Amine bezeichnen.

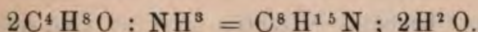
flüchtigen durch Destillation, die übrigen als Niederschläge, welche man dann durch Behandeln mit Alkohol, Aether etc. reinigt, worauf man sie in krystallisirte Salze verwandelt, aus welchen sie durch eine starke Basis rein abgeschieden werden.

Alle werden durch Gerbsäure gefällt.

I. Flüssige, flüchtige, sauerstofffreie Basen.

Coniin, $C^8H^{15}N$. Im Schierling, Conium maculatum, namentlich in den Samen. Farblos, von widerlichem Geruch, V. G. 0,89, bei 163° (212°) siedend. Sehr giftig; löst sich in 100 Th. Wasser, und zwar trübt sich die kalt gesättigte Lösung beim Erwärmen. An der Luft färbt es sich braun und bildet Ammoniak. Bei der Oxydation liefert es Buttersäure.

Das Coniin ist die einzige dieser Basen, welche bis jetzt künstlich dargestellt ist. Eine Verbindung von Butylaldehyd und Ammoniak zersetzt sich beim Erhitzen in Wasser und Coniin:

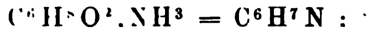


$$2C^4H^8O : NH^3 = C^8H^{15}N ; 2H^2O.$$

Man kann es daher als $NH(C^8H^{14})$ ansehen, d. h. als ein Imid. In der That ist die Verbindung C^8H^{14} = Conylen unter den Zersetzungsprodukten des Coniins erhalten worden, und 1 At. Wasserstoff im Coniin ist durch Alkoholradikale vertretbar, ja Methylconiin, $N(CH^3)(C^8H^{14})$, findet sich im rohen Coniin, so wie aufserdem eine sauerstoffhaltige schwache Base, Conydrin, $C^8H^{17}NO$, welche fest, schmelzbar und flüchtig ist, und mit Phosphorsäureanhydrid Coniin giebt.

Nicotin, $C^{10}H^{14}N^2$, im Tabak, Nicotiana Tabacum, in gröfserer Menge, bis zu 8 pC. in den schlechteren Sorten. Verbreitet erwärmt einen betäubenden Geruch, hat ein V. G. von 1,05, siedet bei 240° unter theilweiser Zersetzung, löst sich in Wasser und wirkt als starkes Gift. Es ist eine dihydrische Basis, und verhält sich ähnlich dem Triäthylamin u. s. w., insofern es mit Jodäthyl eine krystallisirte Verbindung liefert, aus welcher durch Silberoxyd eine nicht

Picolin hat man ferner erhalten au-
von Acrolein mit Ammoniak durch Erhit



Behandelt man das aus Chloräthyl u.
Aethylidenchlorid, $C^2H^4Cl^2$ mit Amm.
Collidin.



Alle diese Basen sind flüssig, u
besondere Gerüche aus; die kohlenst
Wasser auf.

Eine zweite Reihe bilden Chino
tidin. Chinolin, C^9H^7N, bei 238
löslich, soll sich verschieden verha
Steinkohlentheer oder aus Cinchoni.

c. Pflanzenbasen

In vielen Pflanzenfamilien n
Säuren gebunden, kleine Mengen .
lich stickstoffhaltig und offenbar .
obwohl sich über ihre Constit.
sagen läſst. Sie reagiren alkalisc..
wenngleich viele in Wasser seh
sie sich in Alkohol, zum T
Sie wirken meist sehr heftig a
Theil sehr starke Gifte, aber
Die Minderzahl ist flüssig
stofffrei (Coniin, Nicotin). D
sirbar, nicht flüchtig und sau
Gleich dem Ammoniak
mit Chlorwasserstoff ohne W
diese Salze verbinden sich m
welche dem Ammoniumplatir
Man zieht sie aus den
aus und scheidet sie durc.

---

*) Sie sind als Analoga d.
Basen, sondern werden zu so
Man dürfte sie vielleicht als nat

...ht
... der
... mono-
...nd Alkohol
.Cl + 3 aq.
... SO^4 oder
... und mit 7aq.
... dunkelblau,

...n das Morphin,
...rhitzt, Methyl-

...nu andere Basen

... ier Arten von
... en Fiebermitteln,
... inasäure, ent-
... ler Rinden be-
... nenonin.
... es Pulver, ist
... uch in Aether
... ear bitter. Von
... em krystallisirte
... erraucht; es ver-
... kalten Wassers,
... nnter Schwefel-

... wasser, dann mit

... aus Alkohol, in

n. während es sich
er löslich, so
ulfat.
en gewinnt man
nidin und Cin-
mer zu sein schei-
er Basen mit etwas
n die Sulfate isomerer
Cinchonicins, deren

Arten von Strychnos, z. B.
mica (Brechnüssen, Krähen-
i (Ignatiusbohnen), dem Upas-
sich das Strychnin und Brucin,

N^2O^2, in Wasser, Alkohol und
mehr in wässerigem Alkohol und in
zweigliedrig. Seine Salze sind leicht
eich dem Strychnin selbst äufserst bit-
romsaurem Kali und Schwefelsäure eine
Das Sulfat, welches 12 Mol. aq zu ent-
in einer zweigliedrigen (oder zwei- und
in einer viergliedrigen Form bekannt, und
ihre Lösung sind optisch linksdrehend.
$H^{26}N^2O^4$ ist leichter löslich, dem Strych-
nch, giebt aber mit Salpetersäure eine intensiv
g.

trumbasen. — In Veratrum album und Sabadilla
ein das Veratrin $C^{32}H^{52}N^2O^8$, und in ersterem
Jervin $C^{30}H^{46}N^2O^3$; besonders das erstere ist
ig, erregt in der kleinsten Menge heftiges Niesen
ot sich mit Salpetersäure dunkel violett.
tropin $C^{17}H^{23}NO^3$ ist in Atropa Belladonna (Toll-
) und Datura Strammonium (Stechapfel) enthalten.
iperin $C^{17}H^{19}NO^3$ im Pfeffer; Colchicin $C^{17}H^{19}NO^5$
n Samen von Colchicum autumnale.
Theobromin, $C^7H^8N^4O^2$, in den Cacaobohnen (Theo-
a Cacao), ein weifses schwer lösliches Pulver, flüchtig,
HCl ein krystallisirtes Salz gebend.

Thein (Kaffein), $C^8H^{10}N^4O^2$ im Kaffe, chinesischen und Paraguay-Thee. Mit 1 Mol aq feine seidenglänzende Nadeln, von bitterlichem Geschmack, in Wasser und Alkohol etwas schwer löslich. Schmilzt bei 234° und verflüchtigt sich. Seine Salze werden von Wasser theilweise zersetzt.

Wird eine Auflösung von Theobromin in Ammoniak mit salpetersaurem Silber behandelt, und das Theobrominsilber $C^7H^7AgN^4O^2$ mit Jodmethyl erhitzt, so entsteht Thein. — Das Thein liefert beim Kochen mit Baryumhydroxyd eine neue Basis, Kaffeidin, $C^7H^{12}N^4O$, so wie Kohlensäure, Ammoniak und Methylamin. Es kann als Methyl-Theobromin bezeichnet werden.

Einige dem thierischen Organismus angehörige Amine (Guanin, Kreatin etc.) sind bei der Harnsäure anzuführen. Diejenigen Amine jedoch, welche den aromatischen Verbindungen angehören (z. B. Anilin) finden bei letzteren ihren Platz.

Anhang.

Derivate des Phosphor- und Arsenwasserstoffs.

Die Analogie von NH^3, PH^3, AsH^3 (S. 94) giebt sich besonders in den Derivaten zu erkennen, welche auch von den beiden letzteren bekannt sind.

A. Phosphorverbindungen.

Durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf die Jodide von Alkoholradikalen entstehen die Phosphine.

Methylphosphin $PH^2(CH^3)$, ein Gas von phosphorähnlichem Geruch. — Dimethylphosphin $PH(CH^3)^2$ eine selbstentzündliche bei 25° siedende Flüssigkeit. — Trimethylphosphin $P(CH^3)^3$, aus Phosphortrichlorid und Zinkäthyl, siedet bei 40°.

Das Methylphosphin giebt mit Phosphorwasserstoff ein krystallisirtes Methylphosphoniumjodid $PH^3(CH^3).J$, analog dem aus Phosphorwasserstoff entstehenden Phosphoniumjodid $PH^4.J$ (S. 88; 95). Beide Salze werden durch Wasser zersetzt, das erste giebt Methylphosphin, das zweite Phosphorwasserstoff.

s Trimethylphosphin und Jodmethyl entsteht das Jodid Tetramethylphosphonium, und aus diesem durch eroxyd das Hydroxyd $H.O.P(CH^3)^4$, eine starke Basis.

Aethylphosphin. Die drei Verbindungen

$$PH^2(C^2H^5)\ ;\ PH(C^2H^5)^2\ ;\ P(C^2H^5)^3$$

l Flüssigkeiten, welche bei 25°, 85° und 127° sieden, und z den Methylverbindungen entsprechen.

B. Arsenverbindungen.

Methylarsin. Man kennt bis jetzt nur das Trimeylarsin, $As(CH^3)^3$, flüssig, bei 120° siedend, aus welm sich das Jodid, und aus diesem das Hydroxyd des Temethylarsoniums $As(CH^3)^4$ erhalten läfst, welches eine ende starke Basis ist.

Ebenso ist ein Triäthylarsin $As(C^2H^5)^3$ bekannt.

An diese Amine reihen sich die des Antimons, dem ch nicht rein dargestellten Antimonwasserstoff SbH^3 entrechend, z. B. Trimethylantimonin, $Sb(CH^3)^3$, und s Hydroxyd von $Sb(CH^3)^4$, eine starke Basis, so wie die thylverbindung $Sb(C^2H^5)^3$, eine selbstentzündliche Flüssigit u. s. w.

Die Verbindungen des Phosphors, Arsens und Antimons it 3 At. der Alkoholradikale verbinden sich im Gegensatz den Ammoniakderivaten direkt mit Sauerstoff, mit Schweund mit Cl^2, Br^2, J^2, und verhalten sich also wie zweirthige Radikale, oder etwa wie PCl^3, welches sich ebenso hl mit O als mit Cl^2 vereinigt.

V. Harnsäuregruppe.

Diese Säure findet sich im Harn, bildet die Sedimente selben, manche Harnsteine, und die Hauptmasse der hlangenexcremente. Auch die der Vögel enthalten sie, da- sie sich im Guano findet. Schlangenexcremente werden Kalilauge aufgelöst, und durch Zusatz einer Säure fällt die rnsäure nieder. Sie bildet ein weifses krystallinisches lver, in Wasser kaum löslich, und ist $C^5H^4N^4O^3$. Die rnsäure ist eine dihydrische Säure; selbst ihre Alkalisalze d schwer löslich. Beim Erhitzen zersetzt sie sich, und

liefert Cyanwasserstoff, Cyanammonium, Cyanursäure, Harnstoff u. s. w., und hinterläſst stickstoffhaltige Kohle.

Die Harnsäure giebt mit Salpetersäure Alloxan $C^4H^2N^2O^4$, welches mit 1 und mit 4 Mol. aq krystallisirt, sich leicht löst, dessen Lösung sich aber bald unter Bildung neuer Produkte zersetzt. Durch weitere Behandlung der Harnsäure oder des Alloxans mit Salpetersäure entsteht Parabansäure $C^3H^2N^2O^3$, zwei- und eingliedrige Krystalle, die leicht löslich sind, und sich durch verdünnte Säuren in Oxalsäure und Harnstoff zerlegen.

Nimmt das Alloxan (unter dem Einfluſs starker Basen) die Elemente von 1 Mol. Wasser auf, so entsteht Alloxansäure $C^4H^4N^2O^5$; erfolgt das Nämliche bei der Parabansäure, so bildet sich Oxalursäure $C^3H^4N^2O^4$. Beide Säuren können auf demselben Wege weiter in Harnstoff und Oxalsäure oder Mesoxalsäure $C^3H^2O^5$ zersetzt werden.

Wird Alloxan mit reducirenden Körpern (H oder H^2S) behandelt, so entsteht Alloxantin $C^8H^4N^4O^7$, welches mit 3 aq krystallisirt, schwer löslich ist, mit Ammoniak purpurroth wird, mit Barytwasser einen blauen Niederschlag giebt und durch Salpetersäure wieder zu Alloxan wird.

Wird die Auflösung von Harnsäure in verdünnter Salpetersäure mit Ammoniak versetzt, so entsteht saures purpursaures Ammoniak oder Murexid, $NH^4 . C^8H^4N^5O^6 + aq$, schöne grüne metallisch glänzende roth durchsichtige Krystalle, deren Pulver und Lösung roth sind. Seine Bildung wird als Reaktion für Harnsäure benutzt. Die Purpursäure selbst besteht nicht im freien Zustande.

Allantoin $C^4H^6N^4O^3$ ist eine krystallisirte Verbindung, welche im Harn des Foetus der Kühe u. s. w. vorkommt, und neben Alloxan, Harnstoff, Oxalsäure und Kohlensäure durch Erhitzen von Harnsäure mit Wasser und Bleisuperoxyd erhalten wird. Es ist ein wenig schwer löslich, giebt mit Alkalien Ammoniak und Oxalsäure, mit Jodwasserstoff aber Harnstoff und Hydantoin $C^3H^4N^2O^2$.

Guanin, $C^5H^5N^5O$, im Guano vorkommend, ein weisses unlösliches Pulver, welches durch oxydirende Mittel sich ein Guanidin CH^5N^3 verwandelt, welches auch aus Jodcyan und Ammoniak entsteht, und eine stark alkalische Basis ist,

aus der Luft Kohlensäure anzieht und krystallisirte Salze liefert.

Sarkin (Hypoxanthin) $C^5H^4N^4O$ findet sich in vielen thierischen Organen, zum Theil in gewissen Krankheiten, neben dem Xanthin $C^5H^4N^4O^2$, welches zuweilen auch Harnsteine bildet. Beide bilden mit Säuren gleichwie mit Basen Verbindungen. Das Xanthin ist dem Theobromin und Thein homolog.

Kreatin, $C^4H^9N^3O^2$, im Fleisch, Blut und Harn enthalten, krystallisirt zwei- und eingliedrig, löst sich in kaltem Wasser schwer auf, giebt mit Säuren Salze, zerfällt aber beim Kochen mit jenen in Wasser und Kreatinin $C^4H^7N^3O$, welches das Kreatin im Organismus begleitet, ebenfalls krystallisirt, leichter löslich und eine starke Basis ist. Durch Basen wird es in Kreatin verwandelt. Mit den Alkalien liefert das Kreatin Harnstoff und Sarcosin $C^3H^7NO^2$, einen krystallisirten leicht löslichen Körper, welchen man auch aus Chloressigsäure und Methylamin erhält.

VI. Farbstoffe.

Unter dieser Bezeichnung mögen einstweilen die verschiedenartigsten Verbindungen zusammengestellt werden, welche nur erst zum kleinen Theil ihrer Constitution nach gedeutet werden können.

Indigo. In verschiedenen Pflanzen findet sich ein Körper, welcher durch Gährung oder durch verdünnte Säuren eine weiſse Verbindung, Indigweiſs, liefert, welche an der Luft blau wird, sich in Indigblau verwandelt. Die wichtigsten jener Pflanzen sind die Indigofera Arten, Isatis tinctoria (Waid) und Polygonum tinctorium. Aus den ersteren wird in Ostindien und Amerika durch Einlegen in Wasser ein gelber Auszug erhalten, aus welchem sich beim Stehn, in Folge der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft, der Indigo niederschlägt, dessen Hauptgemengtheil das Indigblau bildet.

Indigblau $C^{16}H^{10}N^2O^2$ erhält man durch Erhitzen von Indigo als Sublimat oder aus Indigweiſs an der Luft. Röthlichblau, beim Reiben einen rothen Strich gebend, ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, auch in ver-

dünnten Säuren und Alkalien; bei 300° rothe Dämpfe gebend, welche sich zu kleinen Krystallen verdichten. Mit Aetzkali erhitzt, liefert es Anilin und Kohlensäure.

Indigweifs $C^{16}H^{12}N^{2}O^{2}$. Wird Indigo oder Indigblau bei Gegenwart starker Basen, Alkalien oder Kalk, mit Wasserstoff im Entstehungsmoment oder reducirenden Körpern (Eisenoxydul, Schwefelwasserstoff, oder mit Alkohol und Traubenzucker) behandelt, so entsteht eine gelbliche Auflösung von Indigweifs, eine lösliche Verbindung desselben mit Alkali etc. Durch eine Säure wird es daraus gefällt. Weifs, krystallinisch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, wird an der Luft, schnell beim Erwärmen, zu Indigblau.

Wird Indigo mit Salpetersäure erhitzt, so bildet sich Isatin $C^{16}H^{10}N^{2}O^{4}$, zweigliedrige rothe Krystalle, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich, schmelzbar und theilweise flüchtig, in Alkalien violette Auflösungen gebend, welche beim Erhitzen gelb werden, und dann ein Salz von Isatinsäure $C^{16}H^{14}N^{2}O^{6}$ enthalten. Behandelt man Isatin mit Zink und Säure, so entsteht weifses unlösliches Isatid $C^{16}H^{12}N^{2}O^{4}$, wendet man Natriumamalgam an, so bildet sich gelbes krystallisirtes lösliches Dioxindol $C^{16}H^{14}N^{2}O^{4}$, und hält man hierbei die Flüssigkeit sauer, so werden noch 2 At. Sauerstoff entfernt und es entsteht Oxindol $C^{16}H^{14}N^{2}O^{2}$, ein weifser krystallisirter, bei 120° schmelzbarer, flüchtiger und in Wasser löslicher Körper. Endlich, erhitzt man dies mit Zinkstaub, so wird der Rest des Sauerstoffs entfernt, es bildet sich Indol, $C^{16}H^{14}N^{2}$, krystallinisch, leicht schmelzbar und flüchtig.

Wenn dem Isatin direkt (z. B. durch eine Auflösung von Phosphor) Sauerstoff entzogen wird, so geht es in Indigblau zurück. — Auch das Isatin liefert beim Erhitzen mit Aetzkali Anilin und Kohlensäure (neben Wasserstoff).

In reiner, besonders in rauchender Schwefelsäure löst sich Indigblau auf; diese intensiv gefärbte Lösung wird in der Färberei für das Sächsische Blau benutzt. Verdünnt man sie mit Wasser, so schlägt sich ein blauer Körper Phönicin- oder Purpurschwefelsäure nieder, welcher in reinem Wasser löslich ist, und rothe Salze liefert, deren Lösungen blau

sind, während Indigschwefelsäure aufgelöst bleibt, eine blaue amorphe Masse, in Wasser und Alkohol löslich, deren Kali- und Natronsalz technisch als Indigcarmin bekannt sind. Die erste ist $C^{16}H^{10}N^{2}O.SO^{4}$, die zweite $C^{16}H^{10}N^{2}.S^{2}O^{8}$.

Die künstliche Bildung des Indigblaus aus einem Keton, welches bei der Destillation von ameisensaurem mit benzoesaurem Kalk entsteht, Verwandlung desselben in eine Nitroverbindung, Erhitzen und Desoxydation des Produkts mittelst Zink, hat zu einer Ansicht über die Constitution dieser Verbindungen geführt, wonach sie sich vom Benzol ableiten.

Flechtenfarbstoffe. Schon früher wurde beim Toluol (S. 312) des Orcins gedacht. In den Flechten oder Lichenen finden sich ungefärbte Stoffe (Chromogene) von saurem Charakter, Orsellsäure $C^{16}H^{14}O^{7}$, Evernsäure $C^{17}H^{16}O^{7}$, Usninsäure $C^{18}H^{18}O^{7}$, Erythrinsäure $C^{20}H^{22}O^{10}$ (Vgl. S. 303). Die meisten derselben liefern mit Ammoniak und Sauerstoff Orcin.

Im Campecheholz ist ein gelber krystallisirter Körper, Haematoxylin, $C^{16}H^{14}O^{6}$, enthalten, dessen alkalische Lösung an der Luft sich in rothes Haematein $C^{16}H^{10}O^{5}$ verwandelt.

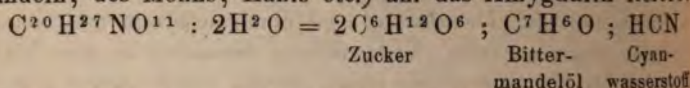
Der rothe Farbstoff der Cochenille ist die Carminsäure $C^{17}H^{18}O^{10}$, leicht in Wasser und Alkohol löslich.

VII. Glycoside.

So nennt man Pflanzenstoffe, welche sich mit Wasser unter dem Einflufs gewisser Körper, Fermente, Säuren oder Basen, in Zucker und andere Körper zerlegen, indem sie dabei die Elemente des Wassers aufnehmen. Der Zucker ist fast stets Traubenzucker, die anderen Körper aber sind bald saurer, bald basischer, bald mehr indifferenter Natur.

Amygdalin $C^{20}H^{27}NO^{11}$ ist in den bitteren Mandeln enthalten, aber auch in den Kernen, Blüthen oder Blättern anderer Amygdalus- und Prunus-Arten, daher alle diese Körper sich bei der Destillation mit Wasser ähnlich den bitteren Mandeln verhalten (S. 311). Aus letzteren wird das Amyg-

dalin, nachdem sie entölt worden, durch Auskochen mit Alkohol erhalten. Krystallinisch, leicht löslich, aus Wasser mit 3 Mol. desselben krystallisirend. Die Wirkung des als Emulsin bezeichneten Pflanzeneiweifses (der bitteren oder süfsen Mandeln, des Mohns, Hanfs etc.) auf das Amygdalin liefert:

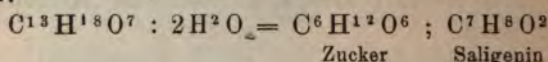


$$C^{20}H^{27}NO^{11} : 2H^2O = 2C^6H^{12}O^6 ; C^7H^6O ; HCN$$

Zucker — Bittermandelöl — Cyanwasserstoff

Mit den Auflösungen starker Basen gekocht, giebt es Ammoniak und Amygdalinsäure $C^{20}H^{26}O^{12}$.

Salicin, $C^{13}H^{18}O^7$, in der Rinde und den Blättern vieler Weiden, durch Auskochen mit Wasser, Entfernung fremder Stoffe durch Bleioxyd, und Abdampfen. Es krystallisirt, schmeckt sehr bitter, schmilzt bei 120°, löst sich leicht in heifsem Wasser und auch in Alkohol, und giebt mit Emulsin:

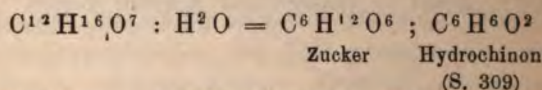


$$C^{13}H^{18}O^7 : 2H^2O = C^6H^{12}O^6 ; C^7H^8O^2$$

Zucker — Saligenin

(S. 313).

Arbutin, $C^{12}H^{16}O^7$, kommt in der Bärentraube, Arbutus Uva Ursi, vor, krystallisirt mit 1 Mol. aq, löst sich leicht in Wasser, und giebt mit Emulsin oder verdünnten Säuren



$$C^{12}H^{16}O^7 : H^2O = C^6H^{12}O^6 ; C^6H^6O^2$$

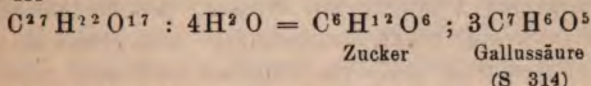
Zucker — Hydrochinon (S. 309)

Myronsäure. $C^{10}H^{10}NS^2O^{10}$. Zieht man schwarzen Senf mit Alkohol aus, so löst Wasser aus dem Rückstande myronsaures Kali auf, welches feine nadelförmige leichtlösliche Krystalle bildet, deren Lösung mit einem im Senf gleichzeitig enthaltenen und Myrosin genannten Ferment Zucker, Senföl und saures schwefelsaures Kali bildet. (Vgl. Senföl S. 271; 301.)

Ruberythrinsäure ist der in der Wurzel der Färberröthe, Rubia tinctorum, dem Krapp, enthaltene Körper, aus welchem das Alizarin entsteht (S. 318).

Gerbsäuren. Eine Gruppe amorpher Körper, in allen Theilen vieler Pflanzen vorkommend, von zusammenziehendem Geschmack, welche die Leimauflösung fällen, und (wenigstens

theilweise) die thierische Haut in Leder verwandeln, daher sie für die Gerberei von Wichtigkeit sind. Sie fällen die Eisenoxydsalze blauschwarz oder grün. — Galläpfelgerbsäure oder Tannin, $C^{27}H^{22}O^{17}$, in den Galläpfeln und im Sumach (Rhus coriaria). Man zieht Galläpfelpulver mit gewöhnlichem (wasserhaltigem) Aether, dem man ein wenig Alkohol zusetzt, aus, und erhält unter der Aetherschicht eine concentrirte Gerbsäurelösung, welche nach dem Verdunsten die Säure als ein weifses Pulver hinterläfst. Sie ist leicht löslich, reagirt sauer, fällt Eisenoxydsalze blauschwarz (daher Galläpfel zur Bereitung der Tinte), und wird durch manche Salze, durch Säuren, durch Leim und durch thierische Haut aus ihrer Lösung abgeschieden. Auch mit den meisten Pflanzenbasen, der Stärke und dem Albumin giebt sie unlösliche Verbindungen. Die Auflösung der Gerbsäure, weit mehr noch die ihrer löslichen Salze, zieht Sauerstoff an und färbt sich braun. Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien liefert sie



$$C^{27}H^{22}O^{17} : 4H^2O = \underset{\text{Zucker}}{C^6H^{12}O^6} ; \underset{\substack{\text{Gallussäure} \\ \text{(S 314)}}}{3C^7H^6O^5}$$

Dieser Prozefs erfolgt zum Theil schon in den Galläpfeln, wahrscheinlich durch ein Ferment, denn die Galläpfel liefern, besonders wenn sie längere Zeit feucht gelegen haben, Gallussäure. — Die Gerbsäure des Katechu, Kino und der Chinarinden verhalten sich ähnlich, wiewohl die Eigenschaft eines Glycosids noch nicht bei allen nachgewiesen ist.

VIII. Kohlenhydrate.

Dieser nicht sehr passende Name wird einer grofsen Gruppe von Stoffen beigelegt, welche zum Theil die Hauptmasse der Pflanzensubstanz bilden, und welche Wasserstoff und Sauerstoff in dem Atomverhältnifs 2 : 1, also wie das Wasser enthalten. Sie sind zum Theil organisirt, von bestimmter Struktur (Cellulose), oder amorph (Gummi) oder krystallisirt (Zuckerarten). Diejenigen, welche löslich sind, haben eine bestimmte Wirkung auf das polarisirte Licht. Je

nachdem sie auf 6 At. Kohlenstoff 10—11 oder 12 At. Sauerstoff enthalten, kann man sie in drei Abtheilungen bringen.

I. Cellulose, Stärke, Gummi. $C^6H^{10}O^5$.
II. Rohrzucker, Milchzucker. $C^{12}H^{22}O^{11}$.
III. Traubenzucker, Fruchtzucker. $C^6H^{12}O^6$.

I. Cellulose. Stärke. Gummi.

Cellulose (Pflanzenfaser) bildet die Substanz der Pflanzenzellen und Gefäfse, und scheint an sich in allen Pflanzen dieselbe Substanz zu sein. Indessen bewirken Strukturverschiedenheiten, besonders aber der Umstand, dafs sie mit Auflösungen anderer Körper durchdrungen ist, oder dafs solche auf ihrer Oberfläche abgelagert sind, gewisse Unterschiede in ihrem chemischen Verhalten, wie dies z. B. von der Faser des Flachses, des Hanfs und der Baumwolle bekannt ist. Durch successive Behandlung der Pflanzentheile mit verdünnten Säuren und Alkalien, mit Wasser, Alkohol und Aether sucht man fremde Stoffe fortzuschaffen, und erhält so die in den Lösungsmitteln unlösliche Cellulose annähernd rein. Sie löst sich in der blauen Auflösung von Kupfersalzen in Ammoniak, wird an sich durch Jod nicht blau gefärbt, wohl aber nach vorgängiger Behandlung mit concentrirten Säuren oder Alkalien.

Cellulose, mit Schwefelsäure angerieben, wird kleisterartig, in Wasser löslich. Die Auflösung enthält Gummi (Dextrin) und liefert beim Kochen Traubenzucker.

Durch Erhitzen mit Salpetersäure wird sie oxydirt, wobei sich auch Oxalsäure bildet. Bringt man sie aber nur kurze Zeit in der Kälte mit Salpetersäure oder einer Mischung derselben mit Schwefelsäure zusammen, so verwandelt sie sich mit Beibehaltung ihrer Struktur in Nitrocellulose oder Pyroxylin (Schiefsbaumwolle), welche blitzartig abbrennt, und durch einen Schlag heftig detonirt. In diesem Körper sind 3 bis 4 At. H durch NO^2 ersetzt. Eine dieser Verbindungen ist in alkoholhaltigem Aether löslich; eine solche Auflösung heifst Collodion und dient in der Photographie; sie hinterläfst beim Verdunsten die Nitroverbindung als eine

zarte durchsichtige Haut. Durch reducirende Stoffe wird die Nitrocellulose wieder in Cellulose zurückgeführt.

Die in den holzigen Gewächsen mit der Zeit verdickte Cellulose ist mit abgelagerten Stoffen, Stärke, Chlorophyll, Proteinstoffen gemengt, und bildet die Masse des Holzes.

Aus der Zersetzung der Cellulose und der eingeschlossenen Substanzen bei der Fäulnifs entstehen die für die pflanzentragenden obersten Bodenschichten wichtigen Huminstoffe, Gemenge von braunen oder schwarzen Verbindungen, sogenannter Huminsäuren, mit Ammoniak und unorganischen Basen. Manche lösen sich in Alkalien mit dunkler Farbe auf, und werden durch Säuren wieder abgeschieden.

Stärke (Stärkemehl, Amylum), in den Samen (der Gräser, Leguminosen), in Wurzeln und Knollen (Kartoffeln), im Stamm von Palmen (Sagopalmen), in Früchten, als sehr kleine Körnchen in den Pflanzenzellen abgelagert.

Die Gewinnung der Stärke besteht im Allgemeinen darin, dafs man die betreffenden Pflanzentheile mit Wasser anreibt, die gröberen Theile durch eine passende Vorrichtung zurückhält, und die im Wasser aufgeschwemmte Stärke aus der milchigen Flüssigkeit durch Stehen sich absetzen läfst. Die im Stamm der Sagopalmen enthaltene Stärke wird noch feucht erhitzt, wobei sie durchscheinende Körner bildet, in denen sich eine gewisse Menge Gummi gebildet hat.

Die Stärkekörner unterscheiden sich je nach ihrem Ursprung durch ihre Gröfse und Form; sie besitzen eine schichtenförmige Struktur. In kaltem Wasser sind sie unlöslich, bei 60—70° aber quellen sie in Wasser auf und geben den Kleister, der zu einer farblosen durchsichtigen Masse eintrocknet. Durch freies Jod wird feste Stärke oder Kleister intensiv blau gefärbt (S. 38). Auf 150—200° erhitzt, verwandelt sich die Stärke in Dextrin (Gummi). Durch längeres Kochen mit Wasser geht die Stärke in den löslichen Zustand über, und bildet eine optisch rechts drehende Auflösung, welche noch auf Jod reagirt. Dieselbe Veränderung bringen noch schneller verdünnte Säuren so wie die im Gerstenmalz enthaltene Diastase hervor, sie führen aber die Stärke sehr bald in Dextrin und dann in Traubenzucker über. — Besondere Stärkearten sind das Inulin, in den Wurzeln von Inulina Helenium und

den Georginenknollen, welches sich in heifsem Wasser
Kleister zu bilden löst, optisch linksdrehend ist und
nicht blau gefärbt wird, und das Lichenin (Flechten
in Flechten, z. B. im isländischen Moos enthalten,
mit Wasser gekocht eine dicke Gallerte giebt.

Dextrin und Gummi. — Das aus Stärke durch
hitzen, durch verdünnte Säuren oder durch Gerstenmalz
stehende Dextrin hat mit dem Gummi die Löslichkeit in Was-
ser gemein, und eine solche Lösung ist schleimig und kle-
bend, die des Dextrins ist jedoch rechtsdrehend, die
Gummi linksdrehend. — Gummi ist ein allgemein verbrei-
teter Stoff in Pflanzen, fliefst aus manchen reichlich aus,
das arabische G. aus Acacia-Arten, Kirsch- und Pflaumen-
gummi aus den betreffenden Stämmen. Reines Gummi ist
amorph, ungefärbt, bildet schon mit kaltem Wasser eine
schleimige, klebende (links drehende) Lösung, ist aber in
Alkohol unlöslich. Dextrin und Gummi werden durch ver-
dünnte Säuren oder durch Malzaufgufs in Traubenzucker ver-
wandelt. Salpetersäure liefert mit Gummi Oxalsäure, Wein-
säure und Schleimsäure ($C^6H^{10}O^8$) (S. 304).

An das Gummi reihen sich der Pflanzenschleim, welcher mit Wasser eine dicke aufgequollene Masse giebt, und besonders reichlich im Leinsamen, Quittenkernen, Traganth, Salep, Altheewurzel und gewissen Algen enthalten ist, und das Pektin an, welches im Mark von Wurzeln und Früchten sich findet, und die Ursache ist, dafs deren Säfte Gallerten liefern.

II. Rohrzucker. Milchzucker.

Rohrzucker. Kommt im Zuckerrohr, den Runkelrüben, dem Zuckerahorn, einigen Palmen u. s. w. vor, und wird namentlich aus dem Saft des Zuckerrohrs in den Tropengegenden, nach Abscheidung fremder Stoffe durch Kalkwasser und Aufkochen gewonnen. Die zur Syrupdicke abgedampfte Lösung liefert gelben oder braunen Rohzucker (Muscovade) und schwarzbraunen Syrup (Melasse). Der erstere wird in Europa raffinirt, d. h. aufgelöst, mit Ochsenblut geklärt, durch Knochenkohle filtrirt und in Vacuumpfannen zur Krystallisation

abgedampft, welche sich in den Formen vollendet. Die Zuckergewinnung aus Runkelrüben geschieht in ähnlicher Art, nur fällt die Darstellung des Rohzuckers fort.

Farblose durchsichtige zwei- und eingliedrige Krystalle (im Kandis frei ausgebildet). Schon in $\frac{1}{3}$ Th. Wasser löslich; deshalb hat er auch in fester Form einen intensiven und rein süſsen Geschmack. Auch in wässerigem Alkohol löst er sich auf. Die Auflösung ist rechtsdrehend. Gegen Alkalien und alkalische Erden verhält er sich wie eine schwache Säure; so löst sich Kalk (auch Baryt und Bleioxyd) in Zuckerlösung, wobei feste Verbindungen (Saccharate) entstehen. Der Rohrzucker schmilzt bei 160°, wird dabei amorph (Masse der Bonbons), kehrt aber allmälig in den krystallisirten Zustand zurück. Auch durch langes Kochen seiner Auflösung verliert er die Fähigkeit, zu krystallisiren. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, verwandelt er sich in Caramel, eine amorphe linksdrehende Modifikation, die dem Schleimzucker nahe steht oder mit diesem identisch ist. In stärkerer Hitze zersetzt er sich, entwickelt Gase und Dämpfe (darunter Essigsäure und Aceton) und hinterläſst eine lockere glänzende Kohle.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht der Rohrzucker in Trauben- und Schleimzucker über. Aber auch organische Säuren bewirken diese Umwandlung, daher ist der in sauren Pflanzensäften vorkommende Zucker stets Traubenzucker. Durch Hefe werden zunächst dieselben Körper gebildet, bevor die Gährung eintritt. Rohrzucker als solcher ist nicht gährungsfähig.

Milchzucker. Findet sich ausschlieſslich in der Milch, einer Auflösung von ihm und von Casein, in welcher Fetttheilchen (Butter) fein vertheilt sind. Nach Abscheidung des Fetts und des Caseins (durch Lab) erhält man ihn aus der stark eingedampften Flüssigkeit (Molken) in harten Krystallen, welche schwach süſs schmecken, sich in Wasser langsam lösen, und deren Lösung rechtsdrehend ist. Er ist $C^{12}H^{22}O^{11}$ + aq, enthält also 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 150° fortgeht. Durch Austreten noch eines Mol. Wasser in stärkerer Hitze, entsteht auch aus ihm eine amorphe Masse. Verdünnte Säuren verwandeln ihn in einen dem Traubenzucker sehr

ähnlichen und gährungsfähigen Körper, Lactose. Casein verwandelt ihn in der Wärme in Milchsäure, Salpetersäure in Schleimsäure (S. 304), sodann in Oxalsäure.

III. Traubenzucker. Fruchtzucker.

Traubenzucker. In allen süfsen und säuerlichen Früchten, im Honig, im Harn bei der Zuckerharnruhr, in kleiner Menge im Blut. Bildet sich aus Cellulose und Stärke durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, oder durch gekeimte Gerste (Malz) und wird in dieser Weise im Grofsen (als Stärkezucker, Malzzucker) dargestellt. Ebenso entsteht er aus Rohrzucker (s. vorher). Endlich ist er ein Spaltungsprodukt der Glycoside (S. 343). Er krystallisirt nicht deutlich. Die aus der syrupdicken Lösung sich abscheidenden warzenförmigen Aggregate enthalten 1 Mol. Krystallwasser, $C^6H^{12}O^6 + aq$. Er schmeckt minder süfs als Rohrzucker, fest sowohl wie in Lösung, löst sich überhaupt weniger leicht wie jener. Seine Auflösung ist rechts drehend, wie die des Rohr- und Milchzuckers. Mit Chlornatrium bildet er eine gut krystallisirende sechsgliedrige (oder zweigliedrige) Verbindung, $2(2C^6H^{12}O^6 + NaCl) + 3aq$, welche auch wohl aus eingedampftem, diabetischen Harn anschiefst. Bei 100° wird er wasserfrei, in höherer T. amorph, braun; er geht mit Basen sowohl als mit organischen Säuren feste Verbindungen ein. Er ist an sich gährungsfähig; Hefe bildet Alkohol und Kohlensäure, Proteinstoffe erzeugen Milchsäure und Buttersäure.

Fruchtzucker. Eine amorphe Zuckerart, sehr leicht löslich und links drehend, bildet einen Theil des Honigs und entsteht aus Rohr- und Traubenzucker, schon durch längeres Erhitzen ihrer Lösungen, ist daher in den Melassen oder Syrupen enthalten. Er verhält sich chemisch wie Traubenzucker.

Aufser diesen Zuckerarten giebt es noch eine Reihe anderer ihnen isomerer, die zum Theil aus Pflanzen ausschwitzen.

Versetzt man die Auflösung eines Kupfersalzes mit der von Zucker, so wird durch Kaliumhydroxyd kein Niederschlag hervorgebracht, sondern eine blaue Auflösung, ähnlich der durch Ammoniak. Bei Anwendung von Rohrzucker bleibt diese Auflösung auch beim Erhitzen unverändert; Traubenzucker, Fruchtzucker und Milchzucker aber wirken reducirend; es scheidet sich rothes Kupferoxydul ab. Ebenso reduciren diese letzteren eine mit Ammoniak versetzte Silberlösung.

Traubenzucker bräunt sich durch Kalilauge, Rohrzucker nicht. Letzterer schwärzt sich mit Schwefelsäure, Traubenzucker nicht.

IX. Proteinstoffe.

Im Pflanzen- und Thierorganismus kommt eine Gruppe sehr wichtiger stickstoffreicher Körper vor, welche man Proteinstoffe oder Eiweifskörper nennt. Die Zusammensetzung aller ist vielleicht dieselbe (50—54 pCt. Kohlenstoff, 7 pCt. Wasserstoff, 15,5—16,5 Stickstoff, 22—24 Sauerstoff), und ihre Unterschiede sind wahrscheinlich theils in ihrer Struktur, theils in der Gegenwart anderer Körper (z. B. Kalium oder Natrium, phosphorsaurer Salze) begründet. Aufserdem enthalten sie 1—1,5 pCt. Schwefel. Die meisten scheinen in zwei Zuständen zu existiren, einem löslichen (in Pflanzensäften, im Ei, Blut, Milch etc.) und einem unlöslichen (Muskelfibrin des Fleisches). Die löslichen haben die Eigenschaft, beim Erhitzen ihrer Lösung sich in unlöslicher Form abzuscheiden (das Gerinnen oder Coaguliren). Die unlöslichen haben eine bestimmte organische Struktur (Fasern, Bündel, Kugeln). Getrocknet sind sie amorph, unlöslich in Alkohol und verdünnten Säuren. In Alkalien lösen sie sich auf, ebenso in Essigsäure und mit violetter Farbe in Chlorwasserstoffsäure. Ihre Lösungen werden durch Metaphosphorsäure, durch Gerbsäure etc. gefällt. Feucht gehen sie rasch in Fäulnifs über, wobei zahlreiche Zersetzungsprodukte (auch Schwefelwasserstoff) sich bilden. Bei der trocknen Destillation erfolgt ähnliches. Auch durch Oxydationsmittel entstehen manchfache Verbindungen (Säuren der Essigsäurereihe, Aldehyde, Cyanverbindungen, Glieder der aromatischen Gruppe).

Gewisse Reaktionen sind allen gemein, so z. B. die Bildung von Leucin und Tyrosin durch Säuren oder Alkalien, (s. Albumin). Ihre Constitution ist noch ganz unbekannt; nicht einmal ihr Mol. hat sich bisher feststellen lassen.

Im Allgemeinen unterscheidet man Albumin, Fibrin und Casein.

Albumin (Eiweifs). In allen Pflanzensäften ist es aufgelöst enthalten, weshalb dieselben beim Erhitzen gerinnen. Allein der Typus dieser Abtheilung ist das Albumin der Eier. Dampft man die mit Wasser verdünnte und filtrirte Lösung in gelinder Wärme ab, so bleibt es in löslicher Form zurück, enthält aber unorganische Stoffe, namentlich Natron. Seine Auflösung gerinnt bei etwa 70°. — Albumin ist im Blut, Chylus, der Lymphe aufgelöst, tritt auch in gewissen Krankheiten im Harn auf.

Durch Kochen mit Säuren oder durch gelindes Schmelzen mit Kaliumhydroxyd bildet das Albumin zwei krystallisirte Körper, Tyrosin, $C^9H^{11}NO^3$, in Wasser schwer löslich, mit den Eigenschaften einer schwachen Säure und Basis, und daneben Leucin, $C^6H^{13}NO^2$, welches leichter löslich ist, und beim Erhitzen in Amylamin und Kohlensäure zerfällt.

Fibrin. Wird Mehl, namentlich Weizenmehl, mit Wasser geknetet, so löst sich Albumin auf, Stärke schwemmt sich fort und es bleibt eine zähe, klebende Masse, Kleber genannt, zurück, dessen in kochendem Alkohol unlöslicher Theil das Pflanzenfibrin darstellt, nahe übereinstimmend mit dem Thierfibrin des Bluts, welches durch Schlagen desselben als fadenziehende weifse Masse sich abscheidet. Beide sind an sich in Wasser unlöslich. Blutfibrin ist in Salpeterlösungen löslich, und wird beim Erhitzen daraus coagulirt. Hierher oder zum Albumin gehört auch der rothe Proteinstoff der Blutkörperchen, das Hämoglobin, welches in Wasser eine rothe Auflösung bildet, etwa 0,5 pCt. Eisen enthält, Gase absorbirt, und sich in einen krystallisirten Körper, Hämatokrystallin, verwandeln kann. Das Muskelfibrin (Syntonin) bildet die Hauptmasse der Muskelfaser und weicht in mancher Hinsicht von Blutfibrin ab.

Casein. In den Bohnen, Erbsen, Linsen u. s. w. ist

das in Wasser lösliche Pflanzencasein oder Legumin enthalten, welches durch Essigsäure gallertartig gefällt wird. Aber die ursprüngliche Lösung des Caseins gerinnt nicht beim Erhitzen, sondern bildet nur eine Haut. Hierher gehört auch das Emulsin der Mandeln etc. (S. 311) und der beim Keimen der Gerste sich bildende, Diastas genannte, aber noch nicht rein dargestellte Körper, welcher Stärke in Traubenzucker verwandelt (S. 347). Die dazu erforderliche T. ist etwa 70°. — Das Thiercasein (Käsestoff) findet sich in der Milch und im Eigelb, und wird aus ersterer nach dem Abrahmen und Verdunsten zur Trockne erhalten, indem man das Fett durch Aether entfernt, den Rest auflöst, und Alkohol hinzufügt, wodurch das Casein gefällt wird. An und für sich, ohne Gegenwart von Alkalien oder Salzen, scheint es unlöslich zu sein. Seine Lösung verhält sich beim Erhitzen wie die des Legumins. Durch Säuren, auch durch Essigsäure, wird es gefällt. Coagulirt wird es nur durch die innere Schleimhaut des Kälbermagens (Lab) bei 50 bis 60°, weshalb man sich dieses Mittels bei der Bereitung des Käses bedient, der aus Casein und Fett besteht.

X. Gallenstoffe.

Die aus venösem Blut in der Leber sich ausscheidende Galle, welche für die Verdauung wesentlich ist, enthält 12 bis 14 pCt. fester Bestandtheile und reagirt alkalisch. Unter jenen herrschen die Kali- und Natronsalze der Cholsäure und der Choleinsäure vor.

Cholsäure, $C^{26}H^{43}NO^{6}$, bildet feine Nadeln, ist leicht in Alkohol, schwer in Wasser löslich, schmeckt süfslich bitter, schmilzt, zersetzt sich aber in der Wärme, und ist monohydrisch. Ihre leicht löslichen Alkalisalze haben einen süfsen Gec hmack.

Choleinsäure, $C^{26}H^{45}NSO^{7}$, ist im freien Zustande sehr leicht zersetzbar, man kennt daher nur Salze von ihr.

Werden beide Säuren mit verdünnten Alkalien erhitzt, so entsteht Cholalsäure, und neben dieser aus der Cholsäure Glycin (S. 312), aus Choleinsäure Taurin.

Cholalsäure, $C^{24}H^{40}O^{5}$, zweigliedrige Krystalle, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, giebt, mit Zucker und Schwefelsäure erwärmt, gleich der Cholsäure eine violette Färbung.

Die Cholsäure erleidet dieselbe Zersetzung auch durch Säuren, nur erscheint dann neben dem Glycin die amorphe Choloidinsäure, und bei längerer Wirkung das gleichfalls amorphe unlösliche Dyslysin, $C^{24}H^{36}O^{3}$.

Taurin, $C^{2}H^{7}NSO^{3}$, bildet schöne zwei- und eingliedrige Krystalle, ist schwerlöslich in kaltem Wasser. Es läſst sich durch Erhitzen von isäthionsaurem Ammoniak künstlich darstellen (S. 291).

Neben den Verbindungen der beiden Gallensäuren enthält die Galle das Cholesterin, $C^{26}H^{44}O$, welches auch Concretionen (Gallensteine) bildet und sich im Blut, Gehirn, selbst in Pflanzenstoffen nachweisen läſst. Glänzende Blättchen, des zwei- und eingliedrigen Systems, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten, bei 140° schmelzend, bei 360° siedend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Von Alkalien wird es nicht angegriffen. In chemischer Hinsicht verhält es sich analog einem Alkohol.

XI. Die leimgebenden Gewebe.

Die organisirten wichtigen Theile des Thierkörpers, welche als Knorpel, Sehnen, Zellgewebe, seröse Häute u. s. w. bezeichnet werden, haben das gemein, daſs sie in Wasser unlöslich sind, aber bei längerem Kochen sich in Leim verwandeln, dessen Lösung beim Erkalten gelatinirt; doch findet zwischen dem gewöhnlichen Leim (Glutin) und dem Knorpelleim (Chondrin) eine gewisse Verschiedenheit statt. Der erstere ist besonders reichlich in den Knochen, im Horn, in der Fischblase (Hausenblase) enthalten; er wird durch Gerbsäure gefällt, enthält etwa 18 pCt. Stickstoff und ein wenig Schwefel, und liefert bei der trocknen Destillation eine gewisse Zahl flüchtiger Basen (Amine). Gegen Oxydationsmittel verhält er sich den Proteinstoffen ähnlich.

Das Chondrin wird aus seiner Lösung auch durch andere

ıuren, sowie durch Thonerde, Eisenoxyd und Bleisalze ge-llt, was beim Glutin nicht der Fall ist. Es scheint etwas eniger Stickstoff zu enthalten.

Man kennt jedoch diese Körper noch nicht im reinen ıstande, frei von unorganischen Bestandtheilen (kohlensaurem ıd phosphorsaurem Kalk).

Chemische Gesetze
und
Theorieen.

Physikalische und chemische Erscheinungen führen nothwendig zu der Vorstellung: jede Art von Materie bestehe aus getrennten kleinsten Theilen, Atomen oder Molekülen, welche für chemische oder physikalische Kräfte untheilbar sind.

Der amorphe und krystallisirte Zustand (S. 2), die Isomorphie und Heteromorphie (S. 4. 5), die Enantiomorphie, das Gebiet der Molekularerscheinungen, also die Aggregatzustände und ihre Aenderung, Elasticität, Härte und Dichte, die durch die Wärme hervorgebrachte Volumänderung, überhaupt die jetzt geltende Ansicht von der Natur der Wärme (mechanische Wärmetheorie), die Lehre von der Wellenbewegung des Lichts und der Polarisation desselben, so wie die Gesetze der Farbenzerstreuung — alle diese physikalischen Erscheinungen finden ihre Erklärung nur unter der Annahme, die Materie bestehe aus kleinsten Theilen.

Die erste und wichtigste aller chemischen Erscheinungen, die Erscheinung der chemischen Verbindung, ist unter der Voraussetzung, die Materie sei ein Continuirliches, nicht erklärbar. Das räumliche nebeneinander Fortbestehen verschiedener Arten von Materie (der Bestandtheile) in einem in allen seinen Theilen physikalisch gleichartigen Ganzen (der Verbindung) wird aber leicht begreiflich, wenn man sich *denkt*, jede Art von Materie bestehe aus kleinsten Theilen,

und bei der chemischen Wirkung der Körper auf einander lagern sich die kleinsten Theile des einen an und zwischen die des anderen.

Und gleichwie der Begriff „Verbindung" unserer Wissenschaft ausschliefslich angehört, so auch der der Isomerie (S.18). Auch er läfst sich nur unter der Voraussetzung fassen, dafs die Anordnung der kleinsten Theile die Natur eines Körpers bestimme, und dafs eine veränderte Stellung derselben einen materiell gleichen und doch ganz anderen Körper erzeugen könne.

Endlich und vor allem sprechen die Gesetze, welche die Verbindungsverhältnisse der Körper ausdrücken, das Gesetz der einfachen und der vielfachen Proportionen, mit allem Nachdruck für die atomistische Vorstellung von der Materie. Diese Gesetze erscheinen als eine nothwendige Folge des Vorhandenseins kleinster Theile, und wenn sie auch dasselbe nicht beweisen, so sind sie doch immer als eine vorzügliche Stütze für die Atomenlehre betrachtet worden. (Fechner über die physikalische und philosophische Atomenlehre. 2. Aufl. Leipzig 1855).

Nennen wir die kleinsten Theile einstweilen Atome, so ist klar, dafs dieselben als unzerstörbar, absolut fest und undurchdringlich gedacht werden müssen, und dafs die wesentlichen Eigenschaften der Materie, d. h. Raumerfüllung und Schwere, eben Eigenschaften der Atome sind. Jede Erscheinung, jede Veränderung, welche wir an den Körpern wahrnehmen, setzt eine Ursache voraus. Diese Ursache nennen wir Kraft, und schon im Alterthum haben griechische Philosophen den Satz aufgestellt: Jede Veränderung in der Körperwelt ist durch die Bewegung der Atome hervorgerufen.

Diese Idee nun ist hinsichtlich der Wärme in den letzten Decennien in glänzender Weise in die Physik aufgenommen worden; der Satz: Wärme ist eine besondere Art von Bewegung steht an der Spitze der mechanischen Wärmetheorie, welche von J. R. Mayer begründet, von Joule experimentell, von Clausius, Krönig u. A. mathematisch weiter ausgebildet wurde. Diese für die Chemie äufserst wichtige Theorie behauptet, dafs die Wärmeerscheinungen auf Bewegungen in der Masse der Körper beruhen, sie setzt

also voraus, dafs letztere aus frei beweglichen kleinsten Theilen bestehen, aus Molekülen, wie man sie gewöhnlich nennt, wenn es sich um physikalische Vorgänge handelt.

Im Gaszustande haben die Moleküle unstreitig ihre gröfste Beweglichkeit. Die mechanische Wärmetheorie lehrt, dafs die Gasmoleküle sich in steter Bewegung befinden, dafs jedes einzelne Molekül sich mit constanter Geschwindigkeit geradlinig fortbewegt, dafs es, an die einschliefsenden festen Wände anstofsend, als vollkommen elastischer Körper zurückgeworfen wird und seine Bewegung continuirlich fortsetzt. Der Stofs gegen die Wände summirt sich zu dem Druck (der Spannkraft, Tension), welchen die Gase bekanntlich auf die Oberfläche der sie umschliefsenden Körper ausüben.

Wird ein eingeschlossenes Gasvolum erwärmt, so wächst dieser Druck, d. h. die Bewegung der Moleküle wird beschleunigt.

In Bezug auf die Gase lehrt die Physik zwei Gesetze:

1) Das Volum ist umgekehrt proportional dem Druck (der Spannkraft). (Mariottesches Gesetz.)

2) Die Volumänderung, welche die Gase durch die Wärme erleiden, ist bei derselben Temperaturgröfse für alle die nämliche (Gesetz der gleichen Ausdehnungscoëfficienten).

Die mechanische Wärmetheorie stellt beide Gesetze als nothwendig dar. Sie fordert aber auch, dafs in gleichen Volumen aller Gase, bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, die gesammte lebendige Kraft der geradlinigen Bewegung der Moleküle gleich grofs sei, oder was dasselbe ist: dafs in gleichen Volumen die Zahl der Moleküle gleich sei. Gasvolume haben dieselbe Temperatur, heifst nichts anderes als: der mittlere Werth der gesammten lebendigen Kraft, mit welcher sich die Moleküle geradlinig fortbewegen, ist in ihnen gleich grofs.

Schon längst hatte man aus dem Gesetze der gleichen Ausdehnungscoëfficienten geschlossen, dafs gleiche Gasvolume gleichviel materielle Theile enthalten. Wir wissen nichts über die absolute Anzahl der Moleküle in einem bestimmten Volum, nichts über ihre absolute Gröfse und ihre Abstande, müssen aber annehmen, dafs letztere bei den Gasen aufserordentlich grofs seien im Vergleich zu der Masse der kleinsten Theile

selbst, und dafs Temperatur und Druck die Gröfse dieser Entfernungen bestimmen. Die beiden physikalischen Gesetze, welche zuvor genannt wurden, führen zu dem Schlufs, dafs bei gleichem Druck und gleicher Temperatur die Entfernungen der Moleküle von einander gleich grofs seien, oder dafs in gleichen Gasvolumen gleichviel Moleküle vorhanden seien, wenn die Raumerfüllung der materiellen Punkte selbst verschwindend klein gedacht wird gegen ihre Abstände.

Als Gay-Lussac das Gesetz der Verbindung der Gase nach einfachen Raumverhältnissen (S. 9) entdeckt hatte, stellte der italienische Physiker Avogadro den Satz auf:

Gleiche Volume aller Gase enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur eine gleich grofse Zahl von Molekülen.*)

Er nannte die physikalisch gleichen Theilchen zusammengesetzter Gase molécules intégrantes, und erklärte sie für Gruppen von physikalisch und chemisch gleichen kleinsten Theilen (der Bestandtheile), der molécules élémentaires; er sagte schon damals: wenn gleiche Volume Wasserstoff, Chlor und Chlorwasserstoff gleichviel Moleküle einschliefsen, so mufs nicht blos das Chlorwasserstoffmolekül, sondern auch jedes Wasserstoff- und jedes Chlormolekül ein Aggregat von zwei Elementarmolekülen sein. (S. 13.)

Wir sind heute gezwungen, den Satz von Avogadro in seinem ganzen Umfange anzunehmen; wir nennen die mol. intégrantes Moleküle, die mol. eléméntaires Atome. (S. 12.)

Eine unmittelbare Folge dieses Satzes ist:

Die Gas-V. G. sind die Gewichte einer gleichen Zahl von Molekülen. (S. 12.)

Die Gas-V. G. verhalten sich wie die Gewichte je eines Moleküls (die Molekulargewichte). (S. 12).

Bei Annahme derselben Einheit für beide sind die Gas-V. G. zugleich die Molekulargewichte. (S. 12.)

Gase von einfachen, d. h. unzerlegten Körpern und Gase chemischer Verbindungen folgen dem Mariotteschen Gesetz und dem der gleichen Ausdehnungscoëfficienten in gleicher Weise; sie sind in physikalischer Hinsicht gleich; der Satz

*) Journ. de Phys. 1811.

Avogadro's findet auf alle Anwendung. Die Mol. zusammengesetzter Gase sind ebenso untheilbar durch physikalische Kräfte, wie die der einfachen Gase, allein sie sind theilbar durch chemische Kräfte, und die daraus hervorgehenden kleinsten Theile nennen wir Atome. Von Atomen ist mithin nur bei Elementen die Rede.*)

Die elementaren Gase verbinden sich nach einfachen Raumverhältnissen; sind in gleichen Vol. gleichviel Mol. enthalten, und besteht jedes Mol. aus je zwei Atomen, so sind auch in gleichen Vol. gleichviel Atome enthalten, und die Gewichte gleicher Volume, die Gas-V. G., drücken zugleich das Verhältniſs der Atomgewichte aus. Da nun die Gewichte der sich verbindenden Gasvolume zugleich das Verhältniſs der Verbindungsgewichte der betreffenden Elemente sind, so werden die Begriffe Verbindungsgewicht und Atomgewicht identisch. Dadurch, daſs man für die Gas-V. G. und die Atg. der Elemente als gemeinsame Einheit den Wasserstoff = 1 setzt, wird das Atg. eines Elements gleich seinem Gas-V. G., und wenn das Mol. eines Elements zwei At. einschlieſst, so sind die Mol. Gewichte der Elemente gleich dem Gewicht von 2 At. und zugleich von 2 Vol. seines Gases.

Der Avogadro'sche Satz lehrt aber auch, daſs das Mol. Gew. einer Verbindung gleich dem Gewicht von zwei Vol. ihres Gases sein muſs (gleiche Vol. aller Gase enthalten gleichviel Mol.); kennen wir das Gas-V. G. einer Verbindung, so kennen wir auch ihr Mol. Gew.; es ist gleich dem zweifachen Gas-V. G.

Daher ist wie bei

	Gas-V. G. oder Atg.	Mol. Gew.
Wasserstoff	1	2
Stickstoff	14	28
Sauerstoff	16	32
Chlor	35,5	71
ebenso bei	Gas-V. G.	
Chlorwasserstoff	18,25	36,5

*) Nach Analogie kann man die kleinste Menge einer Atomgruppe in einer Verbindung, in welcher sie die Stelle eines Elements vertritt, gleichfalls *ein* Atom nennen.

Wasser	9	18
Ammoniak	8,5	17

Die Symbole der Elemente drücken ihre Atg. (Wasserstoff = 1) aus; die Formel einer Verbindung bezeichnet ihr Mol. Gew., d. h. diejenige Menge des Körpers, welche in Gasform denselben Raum einnimmt, wie 2 Vol. Wasserstoff oder 2 Vol. Sauertoff oder 2 Vol Chlor etc.

Also	Atg.	Mol. G.	Mol. G.
	H = 1	2	HCl = 36,5
	N = 14	28	H^2O = 18
	O = 16	32	H^3N = 17
	Cl = 35,5	71	

36,5 Grm. Chlorwasserstoff, 18 Grm. Wasser, 17 Grm. Ammoniak erfüllen in Gasform denselben Raum, wie 2 Grm. Wasserstoff oder 32 Grm. Sauerstoff oder 71 Grm. Chlor etc.

Bestimmung der Molekulargewichte.

Da das Mol G. eines Körpers gleich dem Gewicht von zwei Vol. seines Gases ist, so bedarf es blos der Bestimmung seines G.-V. G.; das Doppelte dieser Gröfse, oder das Gewicht von 2 Vol., ist das Mol. G. des betreffenden Körpers.

Diese Bestimmung setzt voraus, dafs der Körper flüchtig sei, und dafs er in Gasform sich wägen lasse. Von den Elementen sind einige bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig (Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor); andere lassen sich leicht in Gas verwandeln (Brom, Jod, Phosphor, Schwefel, Selen, Quecksilber), andere bedürfen dazu einer höheren Temperatur (Arsen, Tellur, Antimon, Kadmium, Zink u. s. w.). Die Methoden zur Bestimmung des Gas-V. G. sind zwar für gewöhnliche Gase sehr einfach, erfordern aber grofse Genauigkeit in der Ausführung, und werden schwierig, wenn es sich um schwerflüchtige Körper handelt. Die Resultate können bei diesen nur als Annäherungen betrachtet werden.

Bei weitem schärfer sind die Resultate der Gewichtsanalyse vieler chemischer Verbindungen. Hat man durch dieselbe das Gewichtsverhältnifs der Bestandtheile ermittelt, so ist dadurch sehr oft das Gas-V. G. nicht blos der Verbin-

dung selbst, sondern auch des einen ihrer Bestandtheile und hiermit auch das Mol. G. bestimmt.

So z. B. ist das Gas-V. G. vom Chlor = 35,23 gefunden (Regnault). Andererseits ergiebt die Gewichtsanalyse des Chlorwasserstoffs, dafs 1 Th. Wasserstoff mit 35,5 Th. Chlor verbunden sind. Die Zahl 35.5 ist also das Verbindungsgewicht oder das Atomgewicht des Chlors und zugleich sein Gas-V. G. und man pflegt zu sagen: das berechnete Gas-V. G. des Chlors sei = 35,5, das gefundene = 35,23. So werden stets, wenn dies thunlich ist, die Gas-V. G. nach den Ergebnissen der Analyse corrigirt. Es ist also 1 Mol. HCl nicht = 1 + 35,23 = 36,23, sondern = 1 + 35,5 = 36,5, und das Mol. des Chlors (Cl^2) nicht = 2 . 35,23 = 70,46, sondern = 2 . 35,5 = 71.

Was von den Elementen gilt, das gilt auch von Verbindungen. Auch bei ihnen wird das beobachtete Gas-V. G. durch die Analyse controlirt, und so das Mol. Gew. ermittelt.

Das Gas-V. G. des Phosphorwasserstoffs fand H. Rose = 16,6. Der Gewichtsanalyse zufolge sind in ihm 31 Gwthle. Phosphor = 1 At. mit 3 Gwthl. Wasserstoff = 3· At. verbunden. Diese 34 Gewthle. sind das Gewicht von 2 Vol. des Gases oder das Mol. Gew. von H^3P; sein berechnetes Gas-V. G. ist mithin = 17.

So wenig genau aber auch manche direkte Bestimmungen von Gas-V. G. schwerflüchtiger Körper sein mögen, so wichtig sind sie doch, weil sie in jedem Fall erkennen lassen, ob das Mol. G. eine bestimmte Gröfse oder ein Bruchtheil oder ein Vielfaches derselben sei.

Diejenigen Gase, welche bei einer gewissen Temperatur ihren Gaszustand verlieren (coërcible Gase und Dämpfe) folgen häufig dem Mariotteschen Gesetz erst in einem gröfseren oder geringeren Abstande von ihrem Verdichtungspunkt. Erst nachdem sie die erforderliche Temperatur erlangt haben, besitzen sie die Eigenschaften vollkommener (permanenter) Gase. Hiermit hängt die Erscheinung zusammen, dafs manche erst dann ein constantes Gas-V. G. zeigen, wenn sie bis zu einer gewissen höheren Temperatur erhitzt worden sind, unterhalb derselben aber einen höheren, mit steigender T. jedoch stetig *abnehmenden* Werth für die sogenannte Dampfdichte geben.

Dieser Umstand ist also für die Kenntniſs des wirklichen Gas-V. G. von Bedeutung.

Der Schwefel siedet bei 450°; Dumas und Mitscherlich bestimmten sein Gas-V. G. bei etwa 500° und fanden dasselbe = 96 bis 100 (H = 1). Später zeigte Deville, daſs das Schwefelgas mit steigender Temperatur an Dichte verliert, die bei 600° nur 72, bei 700° nur 40, bei 862° = 32 ist, und von da ab sich nicht mehr ändert*). Der Schwefel muſs also 400° über seinen Siedepunkt erhitzt werden, bevor sein Gas-V. G. beständig wird; unstreitig geht er erst bei 860° in den vollkommenen Gaszustand über.

Da das Verbindungsgewicht oder Atg. des Schwefels = 32 ist, also Gas-V. G. = Atg., so folgt der Schwefel der Avogadro'-schen Regel, und sein Mol. G. ist = 64 = dem doppelten Gas-V. G. — Vor Deville's Untersuchungen nahm man sein Gas-V. G. = 3 . 32 = 96, also muſste 1 Vol. seines Gases = 3 At. gesetzt werden.

Auch bei Verbindungen beobachtet man solche Aenderungen des Gas-V. G. Die Essigsäure = $C^2H^4O^2$ siedet bei 118°; ihre Dampfdichte ist bei 150° = $39,_6$, bei 240° und darüber hinaus nur 30. Diese Zahl ist das wahre Gas-V. G.; ihr Mol. = 2 Vol. = 60 ist zugleich durch ihre Formel ausgedrückt, in welcher C = 12, H = 1, O = 16 sind.

Wir kommen weiterhin auf die Gas-V. G. noch einmal zurück.

Die Atomgewichte der Elemente.

Die Feststellung der Atg. ist eine der wichtigsten aber auch eine der schwierigsten Aufgaben in der Chemie. Da die Atg. nichts anderes sind als die Verbindungsgewichte der Körper, so kommt es darauf an, das Gewichtsverhältniſs genau zu ermitteln, in welchem sich zwei Elemente mit einander verbinden, und die Zahlen auf eine Einheit (als welche jedes Element dienen kann) zu beziehen.

Die Aufgabe würde hiermit gelöst sein, wenn die Elemente sich nur in einem Verhältniſs mit einander verbänden. Gesetzt, es wären alle Verbindungen des Sauerstoffs mit den

*) Bineau fand bei 834°—1162° die Zahl $34,_1$.

übrigen Elementen genau analysirt, man wüfste also, wieviel von jedem sich mit 16 Th. = 1 At. Sauerstoff verbindet, so würden die bezüglichen Mengen die Atg. der einzelnen sein, da man alle diese Verbindungen als R+O betrachten könnte, und diesen Atg. läge die Einheit des Wasserstoffs zum Grunde.

Wir haben aber das Gesetz der vielfachen Verbindungsverhältnisse kennen gelernt (S. 8) und dies hat zur Folge, dafs der absolute Werth der Atomgewichte nicht von dem Gewichtsverhältnifs (den Verbindungsgewichten), sondern von gewissen Annahmen abhängt.

Sauerstoff und Eisen gehen zwei Verbindungen ein; im Eisenoxydul sind 3,5 Th. Eisen und 1 Th. Sauerstoff, im Eisenoxyd sind 3,5 Th. Eisen mit 1,5 Th. Sauerstoff oder 2,33 Th. Eisen mit 1 Th. Sauerstoff verbunden. Bei gleichen Mengen Eisen verhält sich der Sauerstoff in ihnen = 2 : 3, bei gleicher Menge Sauerstoff verhält sich das Eisen in ihnen = 3 : 2. Ist 1 At. Sauerstoff = 16, so sind 16 Th. Sauerstoff im Oxydul mit 56 Th. Eisen, im Oxyd mit $\frac{2}{3}$. 56 = 37,33 Th. Eisen in Verbindung. Nimmt man an, das Eisenoxydul bestehe aus 1 At. Eisen und 1 At. Sauerstoff, sei FeO, so ist das Atg. des Eisens = 56. Dann enthält das Eisenoxyd gegen 2 At. Eisen 3 At. Sauerstoff = Fe^2O^3. Nimmt man aber an, das Eisenoxyd sei eine Verbindung von 1 At. Eisen und 1 At. Sauerstoff, so ist das Atg. des Eisens nur $\frac{2}{3}$ von 56 = 37,33; dann ist das Eisenoxydul nothwendig eine Verbindung von 3 At. Eisen und 2 At. Sauerstoff. Also

	entweder	oder
Eisenoxydul	FeO	Fe^3O^2
Eisenoxyd	Fe^2O^3	FeO

Das Eisen hat also zwei Verbindungsgewichte, und andere Elemente haben deren noch mehr. Man sieht also, dafs die Begriffe Atg. und Verb. G. sich nicht in allen Fällen decken. Wir wollen vorläufig noch nicht die Gründe untersuchen, welche für die eine oder andere Annahme sprechen. So viel steht jedoch fest: Nur diejenigen Elemente, welche im Gaszustande gewogen werden können, lassen erkennen, ob die aus der Gewichtsanalyse abgeleiteten Atomgewichte, oder ein Vielfaches oder ein Bruchtheil als richtig zu betrachten seien.

Bevor wir der chemischen und physikalischen Hülfsmittel

erwähnen, welche bei Atomgewichtsbestimmungen benutzt werden, werfen wir einen Blick auf die Art und Weise, wie man die Verbindungsgewichte der Elemente, also ihren relativen Werth, ermittelt.

Diese ihre relative Gröfse geht aus synthetischen Versuchen hervor, welche, um möglichst genau zu sein, auch möglichst einfach sein müssen. Reinheit der Substanzen, nicht zu geringe Mengen, Beachtung aller Fehlerquellen, und genaue Wagen sind wesentliche Erfordernisse. Kein Versuch aber liefert ein absolut richtiges Resultat, jede Wiederholung wird Abweichungen ergeben. Solche Wiederholungen sind nöthig; auch pflegt man aus mehren Versuchen, die unter gleichen Bedingungen angestellt sind, das Mittel zu ziehen.

Zu den bei Atomgewichtsbestimmungen vorkommenden einfachsten Operationen gehört die Reduktion eines Oxyds in Wasserstoff oder die Oxydation eines Elements in Sauerstoff, weil dazu nur eine Anzahl Wägungen gehört. Auf diese Art sind die Atg. von Cu, Fe, Pb, Sn, Cd, Bi, Ni, Mo, W u. s. w. bestimmbar. Indessen lassen sich so einfache Methoden nicht immer benutzen. Wir wollen versuchen, die Art und Weise zu erläutern, wie drei der wichtigsten Atg., die von Chlor, Silber und Kalium, bestimmt worden sind.

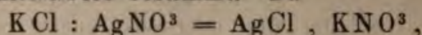
I. Mol. G. des Chlorkaliums. Wenn 1 Mol. $KClO^3$ sich beim Erhitzen in KCl und 3 O zerlegt, so ist diejenige Menge Chlorkalium, welche auf $3 . 16 = 48$ Th. frei werdenden Sauerstoffs zurückbleibt, das Gewicht von 1 Mol. Nun wägt man nicht das Sauerstoffgas, sondern man zersetzt eine gewogene Menge $KClO^3$ und wägt das zurückbleibende KCl. Dieser Versuch ist von ausgezeichneten Chemikern angestellt worden, und hat zu folgenden Resultaten geführt, welche jedesmal das Mittel aus der in Klammer beigefügten Anzahl von Versuchen sind:

Aus 100 Th. $KClO^3$ erhielten		Sauerstoff	Daraus berechnetes Mol. G. von KCl
1) Berzelius	(4)	39,150	74,60
2) Stas	(8)	39,154	74,59
3) Marignac	(6)	39,161	74,57
4) Pelouze	(3)	39,160	74,57
5) Penny	(7)	39,177	74,52

Die Berechnung des Mol. KCl geschieht natürlich so:

$$39,\ldots : 100 - 39,\ldots = 48 : X$$

II. Mol. G. des Chlorsilbers. — Eine gewogene Menge KCl wird durch Silberauflösung gefällt, und das Gewicht des Chlorsilbers bestimmt. Da



$$KCl : AgNO^3 = AgCl , KNO^3 ,$$

also 1 Mol. KCl = 1 Mol. AgCl, so ist die Rechnung einfach.

Berzelius erhielt aus 100 Th. KCl 192,4 Th. AgCl, und da

$$100 : 192{,}_4 = 74{,}_6 : X$$

$X = 143{,}_{53}$, so ist das Mol. G. des Chlorsilbers diese Zahl.

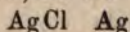
III. Zusammensetzung des Chlorsilbers. — Sie kann synthetisch oder analytisch bestimmt werden. Nach Berzelius verbindet sich 1 Th. Silber mit 0,3275 Th. Chlor.

Schon bei diesen Bestimmungen sind gewisse Annahmen unerläfslich. So z. B. die, dafs das chlorsaure Kali für jedes Mol. Chlorkalium drei At. Sauerstoff giebt, ferner dafs Chlorkalium und Chlorsilber entsprechende Verbindungen seien, dafs jedes dieser Salze aus 1 At. Metall und 1 At. Chlor bestehe.

Sind diese Annahmen einmal gemacht, so folgen die Atg. von Silber, Chlor und Kalium folgendermafsen:

Aus III ergiebt sich die Zusammensetzung von 143,53 Th., d. h. von 1 Mol. AgCl:

$$1{,}_{3275} : 1 = 143{,}_{53} : X \quad X = 108{,}_{12}$$



AgCl Ag

Also 143,53 Th. AgCl enthalten 108,12 Th. Silber, mithin, da jenes = 1 At. Silber + 1 At. Chlor, ist das Atg. des Silbers = 108,12 (Ag = 108,12).

Die mit 108,12 Th. Silber verbundene Menge Chlor, = 143,53 — 108,12 = 35,41 Th. ist das Atg. des Chlors. (Cl = 35,41).

Ist nach I,1 das Mol. KCl = 74,60, so ist die in diesen enthaltene Menge Kalium = 74,60 — 35,41 = 39,19 das Atg. des Kaliums. (K = 39,19).

Berzelius hat mit unübertroffener Genauigkeit eine grofse Zahl von Atg. festgestellt; in neuerer Zeit hat sich Stas grofse Verdienste in diesem Gebiet erworben. Wir kommen auf diese Versuche später zurück, überhaupt auf die gegenseitigen Be-

ziehungen der Atomgewichte, und wollen hier nur noch das Atg. des Kohlenstoffs und das Verhältnifs der Atg. von Wasserstoff und Sauerstoff besprechen.

Kohlenstoff. — Das Atg. dieses Elements wurde früher aus den Gas-V. G. der Kohlensäure und des Sauerstoffs berechnet. 1 Vol. Kohlensäure enthält 1 Vol. Sauerstoff; zieht man das Gewicht des letzteren von dem jener ab, so ergiebt sich die Zusammensetzung der Kohlensäure.

Nach Berzelius und Dulong sind die V. G. beider Körper = $1{,}5245 : 1{,}1026 = 22{,}12 : 16$. Unter der Annahme, die Kohlensäure bestehe aus 1 At. C und 2 At. O, ist also $C = 2 \,.\, 6{,}12 = 12{,}24$. Diese Zahl hat lange Zeit gegolten, obwohl man später aus anderen Gründen sie für zu grofs halten mufste.

Viel genauer, als aus den Gas-V. G., wurde 1840 das Atg. des Kohlenstoffs von Dumas durch Verbrennung einer bestimmten Menge Diamant und Wägung der Kohlensäure ermittelt. Es fand sich = 12,0008, und auch Erdmann und Marchand erhielten auf gleichem Wege die Zahl 12. Liebig, welcher Dumas's Versuche für nicht genügend erklärte, leitete aus den Analysen von Silbersalzen organischer Säuren die Zahl 12,136 ab, welche, da sie auf dem Atg. des Silbers beruht, nach Correction für dasselbe = 12,06 wird. Bekanntlich wird jetzt C = 12 von allen Chemikern angenommen.

Wenn man gewöhnlich sagt, die Atomgewichte werden auf den Wasserstoff = 1 bezogen, so ist dies im Grunde nicht richtig; man sollte sagen: sie werden auf $\frac{1}{16}$ des Atg. vom Sauerstoff bezogen, d. h. es wird vorausgesetzt, dafs H : O = 1 : 16 sei. Aus den Wägungen beider Gase durch Biot und Arago (1807) folgt

$$H : O = 1{,}0616 : 16 = 1 : 15{,}07.$$

Im J. 1819 reducirten Berzelius und Dulong Kupferoxyd durch Wasserstoff, und erhielten als Mittel von drei Versuchen:

$$H : O = 0{,}9987 : 16 = 1 : 16{,}02.$$

Dumas wiederholte diese Versuche 1842; das Mittel aus 19 derselben war:

$$H : O = 1{,}00256 : 16 = 1 : 15{,}96.$$

Mit einem einfacheren Apparat erhielten Erdmann und Marchand:

$$H : O = 1{,}00348 : 16 = 1 : 15{,}939$$
$$\text{und} \quad 0{,}99936 : 16 = 1 : 16{,}010.$$

Aus neuen Wägungen beider Gase von Seiten Regnault's folgt:

$$H : O = 1{,}00224 : 16 = 1 : 15{,}96.$$

Nach Thomsen giebt 1 Liter Wasserstoffgas bei 0° und 376 mm. Barom. 0,8041 Grm. Wasser, wonach

$$H : O = 1{,}00238 : 16 = 1 : 15{,}963.$$

Hieraus ist zu ersehen, welche Berechtigung die allgemeine Annahme von 1 : 16 hat.*)

Kehren wir nach diesen Andeutungen über die Art der Ermittelung der Verbindungsgewichte zu den Atomgewichten zurück.

Wenn ein Element an sich nicht flüchtig, also in Gasform nicht wägbar ist, aber mit Wasserstoff oder Chlor eine gasförmige Verbindung eingeht, so liefert das Gas-V. G. derselben ein Mittel zur Bestimmung des Atg. eines solchen Elements.

In den Verbindungen HCl, H^2O, H^3N ist das Gewicht der mit 1, 2 oder 3 Gewthl. Wasserstoff verbundenen Elemente, als 35,5 Th. Chlor, 16 Th. Sauerstoff, 14 Th. Stickstoff das Gewicht je eines Atoms der letzteren, weil diese Gewichtsmengen zugleich die Gewichte je eines Gas-Volums sind. 1 Mol. dieser Wasserstoffverbindungen = 2 Vol. ihres Gases enthält mithin 1 At. der differirenden Elemente.

Nach Analogie wird nun ganz allgemein angenommen: Die in 2 Vol. des Gases oder in 1 Mol. einer Wasserstoffverbindung enthaltene Menge eines Elements ist das Gewicht eines Atoms desselben.

Bildet das Element mit dem Wasserstoff mehr als eine Verbindung, so wählt man die wasserstoffreichste derselben.

Unter den Kohlenwasserstoffen ist das Grubengas die wasserstoffreichste oder kohlenstoffärmste; in ihr ist 1 Th. Wasserstoff mit 3 Th. Kohlenstoff verbunden; ihr Gas-V. G. ist = 8, also wiegen 2 Vol. = 16, und das Mol. G. ist 16;

---

*) Strecker, Theorieen und Experimente zur Bestimmung der Atomgewichte der Elemente, Braunschweig 1859, ist eine vortreffliche historische Darstellung der hierher gehörigen Arbeiten.

an diesen 16 Th. sind 4 Th. Wasserstoff = 4 At. H mit 12 Th. Kohlenstoff verbunden. Deshalb heifsen diese 12 Th. Kohlenstoff das Gewicht eines Atoms, oder man nimmt C = 12, und betrachtet das Grubengas als H^4 C.

Dasselbe gilt für gasförmige Chlorverbindungen. Da 35,5 Th. Chlor (1 At.) aequivalent sind 1 Th. Wasserstoff (1 At.), so entspricht einer Wasserstoffverbindung eine Chlorverbindnng, wenn in beiden bei gleicher Menge des zweiten Bestandtheils die Mengen von Chlor und Wasserstoff sich wie 35,5 : 1 verhalten.

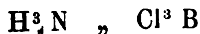
Wir kennen zwei flüchtige Chlorverbindungen des Quecksilbers. Die chlorreichste, das Quecksilberchlorid, enthält gegen 35,5 Th. Chlor 100 Th. Quecksilber; ihr Gas-V. G. ist = 135,5, ihr Mol. G. also, oder das Gew. von 2 Vol. Gas ist = 271. In diesen 271 Th. sind 71 Th. Chlor = 2 Atome mit 200 Th. Quecksilber verbunden. Darum werden letztere als das Gewicht eines Atoms angesehen, Hg = 200, und 1 Mol. Quecksilberchlorid = Hg Cl^2.

Beim Bor ist nur ein Chlorid bekannt, in welchem 35,5 Th. Chlor mit 3,667 Th. Bor verbunden sind. Das Gas-V. G. des Borchlorids ist = 58,75, also 2 Vol. = 1 Mol. = 117,5. In diesen 117,5 Th. sind 3 . 35,5 = 106,5 Th. = 3 At. Chlor mit 3 . 3,667 = 11 Th. Bor verbunden. Wir nehmen demgemäfs an, dies sei ein At. Bor, also B = 11, und das Chlorid = B Cl^3.

Die an Chlor reichste Verbindung des Siliciums, das Siliciumchlorid, enthält gegen 35,5 Th. Chlor 7 Th. Silicium. Ihr Gas-V. G. ist 85, ihr Mol. G. also = 170. In 170 Th. stecken also 4 . 35,5 = 142 Th. = 4 At. Chlor und 4 . 7 = 28 Th. Silicium. Also ist Si = 28, und das Chlorid = Si Cl^4.

Entsprechende Wasserstoff- und Chlorverbindungen sind demnach


H^2 O und Cl^2 Hg


H^3 N „ Cl^3 B


H^4 C „ Cl^4 Si

Die eben entwickelte Regel erleidet jedoch Ausnahmen.

Vom Eisen sind zwei Chlorverbindungen bekannt, das Chlorür, in welchem 35,5 Th. Chlor mit 28 Th. Eisen, und das Chlorid, in welchem 35,5 Th. Chlor mit 18,66 Th. Eisen verbunden sind. Gehen wir von letzterem als der chlorreich-

Weil man hier wie in anderen Fällen sich weniger von den Verbindungsgewichten als von anderweitigen chemischen und physikalischen Gründen, namentlich von dem Gesetz der gleichen Atomenwärme, leiten läfst.

Die Isomorphie. — Mitscherlich machte die wichtige Entdeckung, dafs solche Verbindungen, welche man aus chemischen Gründen für analog zusammengesetzt halten mufs, gleiche Krystallform haben, isomorph sind. Unter analog zusammengesetzten Verbindungen haben wir solche zu verstehen, deren Moleküle denselben Bau, dieselbe Constitution besitzen, deren Elementaratome, obwohl ganz oder theilweise materiell verschieden, an Zahl gleich und in gleicher Weise gelagert zu denken sind.

Offenbar ist die Analogie der Constitution von Verbindungen von Annahmen abhängig. Wir wissen, dafs im schwefelsauren Kali auf 32 Th. Schwefel und 64 Th. Sauerstoff 78 Th. Kalium kommen. Unter der Voraussetzung, die Atg. dieser drei Elemente seien = 32 : 16 : 39, ist das Salz = K^2SO^4. Das chromsaure Kali hat dieselbe Krystallform, ist isomorph dem schwefelsauren Kali; in ihm kommen auf 78 Th. Kalium und 64 Th. Sauerstoff 52 Th. Chrom. Unter der Voraussetzung, dies sei das Atg. des Chroms, ist das Salz K^2CrO^4, also analog dem schwefelsauren Kali. Dieselben Erwägungen haben dazu geführt, Se = 79, Mn = 55 zu setzen, weil das selensaure und mangansaure Kali dieselbe Form wie das schwefelsaure und chromsaure haben, und in ihnen jene Mengen auf 78 Th. Kalium und 64 Th. Sauerstoff kommen.

Für unseren Zweck würde das Gesetz der Isormophie lauten müssen: Wenn Körper gleiche Krystallform haben (isomorph sind), so sind sie auch analog zusammengesetzt. Ist die Gröfse und die Constitution des Mol. von einem von ihnen bekannt (angenommen), so folgt dieselbe Constitution für die übrigen, und aus ihrer gefundenen Zusammensetzung dann das Atg. des betreffenden Elements.

Das einzige bekannte Oxyd des Aluminiums, die Thonerde, enthält gegen 16 Th. Sauerstoff 18,2 Th. Aluminium. Es wäre am natürlichsten, die Thonerde gleich den übrigen Erden als ein Monoxyd, AlO, zu betrachten. Dann würde

lich gar kein Hülfsmittel für die Atomgewichtsbestimmung ist.

Das Gesetz der gleichen Atomenwärme.

Gleiche Gewichtsmengen verschiedener Körper bedürfen ungleicher Wärmemengen, damit ihre Temperatur sich um dieselbe Gröfse erhöhe. Die Körper besitzen eine verschiedene Wärmecapacität. Gleiche Wärmemengen erhöhen demnach die Temperatur sehr ungleicher Mengen der einzelnen um denselben Betrag. Die Wärme, welche 1 Kilogr. Wasser um 1° erwärmt, vermag 30 Kilogr. Quecksilber um 1° zu erwärmen. Bezogen auf die Wärmecapacität des Wassers = 1, heifst die eines Körpers seine specifische Wärme. Dieselbe ist für Quecksilber = $\frac{1}{30}$ = 0,0333.

Die specif. Wärme eines Körpers ist in seinen verschiedenen Aggregatzuständen eine ganz andere (Eis und Wasser, festes und flüssiges Jod etwa = 1 : 2). Sie ist ferner verschieden bei niederen und höheren Temperaturen; sie ist abhängig von dem Molekular-Zustand, von dem amorphen oder krystallisirten u. s. w.*)

Dulong und Petit stellten im J. 1819 den Satz auf: Die specifische Wärme der Elemente verhält sich umgekehrt wie die Atomgewichte.

Regnault wiederholte seit 1840 die Versuche Jener nach vollkommneren Methoden, mit möglichst reinen Stoffen und mit Rücksicht auf die inzwischen berichtigten Atomgewichte mancher Elemente. Er hat aber darauf aufmerksam gemacht, dafs die Bestimmung der spec. Wärme unter gleichen Bedingungen, also für den festen Zustand, und in einem gewissen Abstand vom Schmelzpunkt geschehen müsse.

Die spec. Wärme von Eisen und von Wismuth verhält sich wie

$$0{,}1138 : 0{,}0308 = 3{,}7 : 1.$$

Die Atomgewichte beider Elemente verhalten sich wie

$$56 : 208 = 1 : 3{,}7.$$

---

*) Nach Kopp hat der Molekularzustand keinen wesentlichen Einflufs.

Ist der oben angeführte Satz, welchen man häufig das Dulong-Petitsche Gesetz nennt, richtig, so mufs das Produkt aus der specif. Wärme und dem Atg. für alle Elemente gleich sein; d. h. es wird eine von den angenommenen Einheiten (Wasser = 1 und Wasserstoff = 1) in ihrem absoluten Werth abhängige constante Zahl sein.

So ist z. B. für

Eisen $0{,}1138 \cdot 56 = 6{,}38$.

Wismuth $0{,}0308 \cdot 208 = 6{,}40$.

Ist das Atg. eines Elements = a, seine spec. Wärme = s, und die constante Zahl = n, so wäre ganz allgemein

$$a \cdot s = n \text{ ; also } a = \frac{n}{s} \text{ ; } s = \frac{a}{n}$$

Man wird also den Werth von a aus dem Quotienten $\frac{n}{s}$ berechnen können, und dadurch erlangt die specif. Wärme eine grofse Bedeutung für die Bestimmung der Atomgewichte. Es würde also möglich sein, dieselben auf physikalischem Wege abzuleiten.

Indessen sieht man leicht ein, dafs eine derartige Bestimmung niemals genau zu demselben Resultat führen wird, wie die Ermittelung der Atomgewichte durch chemische Versuche; überdiefs aber schliefsen die Bestimmungen der spec. Wärme gewisse Fehler ein, die aus den Melekularzuständen und den Temperaturgröfsen entspringen. Die Gröfse n wird deshalb veränderlich, und dadurch wird die Gröfse von a nur annähernd bestimmbar sein.

Die folgende Tabelle enthält die jetzt von der Mehrzahl der Chemiker angenommenen Atomgewichte, die spec. Wärme nach Regnault (oder nach neueren Untersuchern), und das Produkt = n.

		Atg.	Sp. W.	n
Lithium	Li	7	0,9408	6,58
Natrium	Na	23	0,2934	6,75
Magnesium	Mg	24	0,25	6,00
			K.[1] 0,245	5,88

[1] *Kopp.*

		Atg.		Sp. W.		n
Aluminium	Al	27,3		0,2143		5,85
			K.	0,202		5,53
Phosphor	P	31		0,1887		5,85
			K.	0,202		6,26
Schwefel	S	32		0,2026		6,48
			u.	0,177		5,68
Kalium	K	39		0,1695		6,61
Calcium	Ca	40	B [1]	0,1722		6,88
			u.	0,1618		6,74
Mangan	Mn	55		0,1217		6,56
Eisen	Fe	56		0,1138		6,38
			K.	0,112		6,27
Nickel	Ni	58(?)		0,1075		6,21
Kobalt	Co	60(?)		0,1073		6,44
Kupfer	Cu	63,4		0,095		6,02
Zink	Zn	65		0,0955		6,20
			K.	0,0932		6,08
Arsen	As	75		0,0814		6,10
			W. [2]	0,083	kryst.	6,22
			W. [2]	0,0758	amorph	5,68
Selen	Se	79	N. [3]	0,086	kryst.	6,79
			W.	0,084	kryst.	6,63
			W.	0,1022	amorph [4]	8,07
Brom	Br	80		0,084	fest	6,74
Zirkonium	Zr	90	M D [5]	0,066		5,91
Molybdän	Mo	92		0,0722		6,64
Ruthenium	Ru	104	B.	0,0611		6,36
Palladium	Pd	106,6	(?)	0,0593		6,32
Silber	Ag	108		0,057		6,15
			K.	0,056		6,05
Kadmium	Cd	112		0,0567		6,36
			K.	0,0542		6,07
Indium	In	113,7		0,0569		6,47

[1]) Bunsen (Pogg. Ann. 144,1). — [2]) Wüllner. — [3]) Neumann.
[4]) Diese Zahl ist vielleicht zu groſs. As und Se würden sich in bei Zuständen entgegengesetzt verhalten. — [5]) Mixter u. Dana.

		Atg.	Sp. W.		n
Zinn	Sn	118	0,0562		6,63
			B. 0,0559	gegossen	6,59
			0,0545	d. Kält. veränd.	6,43
Antimon	Sb	122	0,0508		6,20
Jod	J	127	0,054		6,88
Tellur	Te	128	0,0515		6,60
Wolfram	W	184	0,0334		6,14
Gold	Au	196	0,0324		6,35
Platin	Pt	198	0,0324		6,42
Quecksilb.	Hg	200	0,0333	flüssig	6,66
Thallium	Tl	204	0,0336		6,85
Blei	Pb	207	0,0314		6,50
Wismuth	Bi	208	0,0308		6,40
			K. 0,0305		6,41

Das Produkt schwankt zwischen 5,5 und 6,8, ist im M tel aber nahe 6,4.

Das sogenannte Dulong-Petitsche Gesetz wird a nicht zur genauen Bestimmung der Atomgewichte dien wohl aber wird es erkennen lassen, ob die chemisch gef dene Gröfse richtig oder ein n-faches oder $\frac{1}{n}$ des wirklic Werthes ist.

Wir wissen, dafs 108 Theile Silber äquivalent sind 3 Th. Kupfer oder 103,5 Th. Blei; in diesen Gewichtsverh nissen treten die drei Elemente bei chemischen Prozessen einander ein. Sind die Atg. von Kupfer und Blei, dem I long-Petitschen Gesetz entsprechend, $2 \cdot 31{,}7 = 63{,}4$ $2 \cdot 103{,}5 = 207$, so ist je ein Atom von ihnen äquiva zwei At. Silber, und äquivalente Mengen der Chloride $2AgCl : CuCl^2 : PbCl^2$.

Der Satz von Dulong und Petit besagt, dafs diejeni Gewichtsmengen der festen Elemente, welche den Atomgew ten entsprechen, gleicher Wärmemengen bedürfen, damit Temperatur sich um dieselbe Gröfse erhöhe. Nennt man Wärmecapacität eines Atoms die Atomenwärme, so kann demnach auch sagen: Die Atomenwärme der fes Elemente ist gleich.

Offenbar könnte man aber auch annehmen, dafs dies nicht für alle Elemente gelte, dafs die Atomenwärme mancher Elemente in einem gewissen einfachen Verhältnifs stehe. Wenn die Atomenwärme des Silbers doppelt so grofs wäre wie die des Kupfers und Blei's, so würde Ag = 2 · 108 = 216 sein; Chlorsilber würde die Formel $AgCl^2$ erhalten, d. h. Silber, Kupfer, Blei würden zu je einem Atom äquivalent sein. Aus chemischen Gründen würde dann weiter eine Verdoppelung des Atg. von Kalium, Natrium, Lithium folgen.

Zeigen nun schon die in der Tabelle angeführten Elemente mitunter beträchtliche Abweichungen von der Regel, so giebt es drei Elemente von niedrigem Atomgewicht, welche sich jener gar nicht fügen. Dies sind Silicium, Bor und Kohlenstoff.

Bor. Die sp. Wärme des krystallisirten ist

0,235 Regn.
0,230 Kopp
0,2518 Mixter u. Dana.

Das Produkt aus dem Atg. = 11 und diesen Zahlen ist

2,58 — 2,53 — 2,77.

Wäre n auch für Bor = 6,4, so würde das Atg. dieses Elements hiernach

27,2 — 27,8 — 25,4

sein, und das Anhydrid der Borsäure müfste als

B^2O^7 oder BO^4

bezeichnet werden.

Silicium. Die sp. W. des krystallisirten ist

0,177 Regn.
0,171 M. u. D.

Das Produkt aus dem Atg. = 28 und diesen Zahlen ist 4,96 und 4,79. Der Quotient aus ihnen und 6,4 würde 36 oder 37,4, und das Anhydrid der Kieselsäure müfste als Si^2O^5 der fast als SiO^3 bezeichnet werden.

Kohlenstoff. Bei diesem Element ist der krystallisirte und der amorphe Zustand zu unterscheiden; der krystallisirte Kohlenstoff ist entweder Diamant (regulär) oder Graphit (sechsgliedrig). Für diese beiden liegen folgende Bestimmungen der specifischen Wärme vor:

Diamant

	0,1469	Regn.
	0,1483	Bettendorff
	0,1434	Weber
		Graphit:
natürl.	0,2000	Regn.
	0,174	Kopp.
	0,1955	Bett.
Hohofen-Gr.	0,197	R.
	0,166	K.
	0,1961	Bett.

Da das Atg. des Kohlenstoffs = 12 ist, so ist das Produkt mit der höchsten Zahl 0,2 = 2,4, das mit der kleinsten 0,1434 = 1,72.

Wir schon angeführt, ist die spec. Wärme eines Körpers bei verschiedenen T. nicht dieselbe (z. B. für Platin zwischen 0 und 100° = 0,0335, zwischen 0 und 1000° = 0,0373). Nach neueren Versuchen von Weber*) nimmt die spec. Wärme des Kohlenstoffs mit steigender T. in einem höheren Grade zu, als bei anderen Körpern; beim Diamant, bei welchem sie für das Temperaturintervall 0—100° = 0,1434 ist, ist sie:

bei 0° = 0,0947
100° = 0,1905
200° = 0,2791

also bei 100° ist sie doppelt, und bei 200° dreimal so groſs wie bei 0°. Nach demselben Beobachter haben nahe gleiche spec. Wärme

der Diamant bei 50° (0,1435) und bei 100° (0,1905)
„ Graphit „ 34° (0,1439) „ „ 100° (0,1967)

Hieraus läſst sich berechnen, daſs der Diamant bei 525° eine spec. Wärme nahe = 1,9 besitzen, d. h. alsdann der Dulong-Petit'schen Regel folgen würde.

Weber bemerkt hierzu, daſs, wenn die Gültigkeit dieses sogenannten Gesetzes von der Temperatur abhängig ist, [illegible] physikalischen und chemischen Werth verliert.

[illegible] Alles, was über die Beziehungen der specif.

---

*) [illegible] 1872. 303.

Wärme zu der chemischen Natur der Körper bisher bekannt geworden ist, zusammengestellt.*)

Faſst man das zusammen, was über die Bestimmung der Atomgewichte gesagt ist, so leuchtet ein, welche Schwierigkeiten ihre endgültige Festsetzung hat, und wie es unmöglich ist, ihre Gröſse in vielen Fällen ohne gewisse Annahmen und Voraussetzungen zu bestimmen. Doch darf man behaupten, daſs die jetzt von der groſsen Mehrheit der Chemiker angenommenen Werthe (Tabelle S. 22—23) auch die gröſste Wahrscheinlichkeit für sich haben.

Abnorme Gasvolumgewichte von Elementen.

Wir haben gesehen, daſs bei einfachen Gasen die V. G. zugleich die Atomgewichte der betreffenden Körper sind, wenn die Einheit für beide dieselbe ist (H = 1).

Es wurde gezeigt, daſs das Gasvolumgewicht des Schwefels erst in hoher Temperatur gleich dem Atg. wird, in einer seinem Entstehungspunkte näheren T. aber gröſser ist.

Eine Anomalie ganz anderer Art zeigen Phosphor, Arsen, Quecksilber und Kadmium. Bei ihnen sind die Gas-V. G. nicht gleich den Atg., sondern beide stehen in einem einfachen Verhältniſs zu einander.

Phosphor. — Das Atg. des Phosphors ist = 31. Diese Zahl folgt z. B. aus der Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffs, welcher aus den triftigsten Gründen als eine dem Ammoniak analog zusammengesetzte Verbindung betrachtet werden muſs. Im Ammoniak ist ein Vol. Stickgas mit 3 Vol. Wasserstoffgas zu 2 Vol. = 1 Mol. verbunden. Dieses Mol. wiegt 17 = 1 At. Stickstoff = 14 + 3 At. Wasserstoff = 3. Die mit 3 Gewichtsth. Wasserstoff verbundene Menge Stickstoff muſs ein At. sein, weil das Gas-V. G. gleichzeitig 14 ist. Zwei Volume Ammoniak entsprechen 2 Vol. Phosphorwasserstoff (1 Mol.); diese wiegen 34, und 34 Th. bestehen aus 3 Th. = 3 At. Wasserstoff, und 31 Th. Phosphor; wir müssen also diese in 1 Mol. enthaltene Menge Phosphor ebenfalls

*) Ann. Chem. Ph. 3. Suppl.

als das Gewicht eines At. betrachten, und das Mol. als H^3P bezeichnen, gleichwie das Mol. Ammoniak als H^3N. Die 14 Th. Stickstoff in letzterem sind äquivalent den 31 Th. Phosphor in jenem. Aus diesen und aus noch anderen chemischen Gründen folgt das Atg. P = 31. Fügen wir hinzu, dafs die spec. Wärme diese Annahme bestätigt, insofern $\frac{6{,}4}{0{,}2} = 32$ ist.

Der Phosphor siedet bei 290°; das Gas-V. G. ist von Dumas = 63,1 und 64,1, von Mitscherlich = 66,2 gefunden worden. Die Temperatur bei diesen Versuchen war nicht sehr viel höher als der Siedepunkt*). Alle diese Zahlen sind so nahe = 2 . 31 = 62, dafs man mit Recht annimmt: das Gas-V. G. des Phosphors ist = 62.

Also ist das Gas-V. G. des Phosphors doppelt so grofs als sein Atg. Oder ein Vol. Phosphorgas ist gleish 2 At. Phosphor.

Im Phosphorwasserstoff und in allen anderen gasförmigen Phosphorverbindungen sind 31 Th. Phosphor diejenige Menge, welche in Gasform denselben Raum erfüllt, wie 1 Vol. eines anderen Gases, und doch wissen wir, dafs in 1 Vol. freien Phosphorgases die doppelte Menge Phosphor enthalten ist.

Wollte man annehmen, dafs das Phosphorgas auch in den Verbindungen dieselbe Dichte wie im freien Zustande hat, so würde ½ Vol. Phosphorgas = 31 und 3 Vol. Wasserstoffgas = 2 Vol. Phosphorwasserstoff sein, diese 3½ Vol würden zu 2 Vol. verdichtet sein, und 4 Vol. Phosphorwasserstoff = H^6P^2 würden ebenso 1 Vol. Phosphorgas enthalten, wie 2 Vol. Ammoniakgas = H^3N 1 Vol. Stickgas enthalten. Die Analogie beider Körper wäre dadurch aufgehoben.

Möglicherweise verhält sich das Phosphorgas ähnlich dem Schwefelgas, dessen Dichte mit steigender T. abnimmt und schliefslich ⅓ wird. Versuche am Phosphor müssen die Frage entscheiden, ob das Phosphorgas, dessen Dichte = 62 ist, als ein unvollkommenes Gas zu betrachten sei, und ob sich seine Dichte in hohen T. auf ½ reduciren werde**). Für jetzt aber

*) Sie betrug bei Dumas 500° und 313,5°.

**) Doch fand Deville bei 1040° noch immer die Zahl 65,0.

mufs man sagen: 1 Mol. Phosphor = 124 ist = 2 Vol. Gas = 4 Atomen = P^4, was nichts anderes heifsen soll, als: in 1 Mol. Phosphor denken wir uns doppelt so viele Phosphoratome, als in 1 Mol. H Wasserstoffatome. Oder man könnte behaupten, das uns bekannte Phosphorgas sei ein unvollkommenes, in welchem die Spaltung der Mol. in At. noch nicht erfolgt sei; 1 Vol. Gas entspreche 1 Mol. oder 2 At. Phosphor und sei also = P^2 = 62.

Arsen. — Dieses Element zeigt in seinem chemischen Verhalten die gröfste Analogie mit dem Phosphor. Sein Atg. ist = 75, wofür auch seine spec. Wärme spricht. Erst beim Glühen verwandelt es sich in Gas, und dieses Gas hat nach Mitscherlich ein V. G. von 153, was so nahe = 2 · 75 = 150 ist, dafs man diese Zahl als das Gas-V. G. des Arsens betrachtet. Arsen verhält sich also auch in dieser Hinsicht wie Phosphor. Sein Gas hat im freien Zustande die doppelte Dichte des Arsengases in Verbindungen, wie z. B. in H^3As.

Quecksilber. — Das Atg. dieses Elements wird = 200 angenommen und ist mit seiner spec. Wärme im Einklang. Im Quecksilberoxyd sind 16 Th. Sauerstoff = 1 At. mit 200 Th. Quecksilber verbunden; im Chlorid sind 71 Th. Chlor = 2 At mit derselben Menge Quecksilber verbunden. Beide Verbindungen sind entsprechende und können nicht wohl anders als durch HgO und $HgCl^2$ bezeichnet werden.

Das Quecksilber siedet bei 360°; sein Gas wiegt nach Dumas 99,6, nach Mitscherlich 100,4. Beide Zahlen sind so nahe 100, dafs man letztere als das berechnete Gas-V. G. ansieht.*) Hiernach verhält sich das Quecksilber gerade umgekehrt wie Phosphor und Arsen: 1 At. Quecksilber ist gleich zwei Vol. Quecksilbergas.

Wenn man das Atg. des Quecksilbers = seinem Gas-V.G. = 100 annehmen wollte, so würde das Chlorid = Hg^2Cl^2, das Oxyd = Hg^2O, das Sulfuret = Hg^2S sein, und das Quecksilberchlorür mit Hg^2Cl, das Oxydul mit Hg^4O bezeichnet werden müssen. Gegen diese Formeln lassen sich aber gewichtige Gründe vorbringen.

---

*) Bineau fand 96,8 bei 882°.

Das Quecksilber bildet also eine Ausnahme von der Avogadroschen Regel, und wir müssen vorläufig annehmen, daſs sein Gas-Volum im freien Zustande 100, in Verbindungen aber 200 wiegt.

Kadmium. — Während das Atg. = 112 ist, wiegt sein Gas nach Deville bei 1040° 56,9 und da $\frac{112}{2} = 56$ ist, so wird 1 At. Cd = 2 Vol. seines Gases. (Sein Siedepunkt liegt nach Becquerel bei 720°.)

Die Molekulargewichte der Verbindungen.

Das Mol. Gew. einer flüchtigen Verbindung ist durch ihr Gas-V. G. bestimmmt. Es ist das Doppelte des letzteren.

Für nichtflüchtige Verbindungen fällt dieses Hülfsmittel fort; man kann daher bisweilen im Zweifel sein über ihr Mol. G.; es wird fast in allen Fällen als die Summe der relativ kleinsten Zahl von Atomen, welche die Verbindung bilden, betrachtet.

Wir schreiben deshalb FeO, $FeCl^2$, und nicht Fe^2O^2, Fe^2Cl^4 u. s. w.

Man hat auch hier die spec. Wärme als Controle für die Mol. G. benutzt, und Neumann hatte aus seinen Versuchen geschlossen: analog zusammengesetzte Körper haben gleiche Atomenwärme.

Bei vielen Verbindungen ergiebt die Molekularwärme, dividirt durch die Zahl der Atome im Molekül, einen Quotienten, welcher nahe 6,4, also gleich der Atomenwärme der meisten Elemente ist. Dies ist der Fall bei Legirungen, Haloidsalzen und Doppelsalzen derselben.

Z. B.

	Mol. G.	Spec. Wärme.	Produkt (Mol.-Wärme.)
$PbBr^2$	367	0,0533	19,6
PbJ^2	461	0,0427	19,68
wo	$\frac{19,6}{3} = 7,5$		$\frac{19,68}{3} = 6,56$

Es würde also das Produkt, dividirt durch 6,4, die Zahl der Atome im Mol. ergeben,

$$\frac{19{,}6}{6{,}4} = 3 \qquad\qquad \frac{19{,}68}{6{,}4} = 3$$

und man würde darin eine Bestätigung für die Mol.-Gew. finden.

Nach den Untersuchungen von Kopp gilt dies jedoch nicht allgemein, und es zeigt sich, dafs der Quotient nur für solche Verbindungen nahe 6,4 ist, deren Elemente selbst diesen Quotienten geben.

Aus vielen Versuchen (von Neumann, Kopp, Pape u. A.) folgt, dafs chemisch ähnliche Verbindungen, deren Constitution als analog gilt, annähernd gleiche Molek.-Wärme haben. So ist letztere z. B. für

Carbonate	$\overset{''}{R}CO^3$	= 20
Silikate	$\overset{''}{R}SiO^3$	
Sulfate	$\overset{''}{R}SO^4$	= 26
Wolframiate	$\overset{''}{R}WO^4$	
Nitrate	$\overset{'}{R}NO^3$	= 24
Chlorate	$\overset{'}{R}ClO^3$	

u. s. w.

Indessen solche Annäherungen finden sich auch bei sehr unähnlichen Körpern, und es läfst sich nicht behaupten, dafs die Mol.-Wärme der Verbindungen von ihrer chemischen Natur abhänge.

Sehr bemerkenswerth ist, dafs analoge und selbst isomorphe Verbindungen, welche die einen ein Element, die anderen ein dasselbe vertretendes zusammengesetztes Radikal enthalten, ungleiche Mol.-Wärme besitzen. So Chlor- und Cyanverbindungen, Kalium- und Ammoniumverbindungen.

Abnorme Gas-V. G. von Verbindungen. Dissociation.

Gleichwie unter den Elementen Phosphor und Arsen, Quecksilber und Kadmium ein anderes Gas-V. G. besitzen,

als man aus ihrem Atg. schliefsen sollte, so giebt es auch flüchtige Verbindungen, deren Gas-V. G. nicht die Hälfte des vorausgesetzten Mol.-G. beträgt.

Arsenige Säure. — Das Anhydrid der arsenigen Säure enthältgegen 48 Th. Sauerstoff 250 Th. Arsen, und da O = 16, As = 75, so ist es = As^2O^3, und sein Mol. G. = 198. Dieses sollte = 2 Vol. Gas sein, 1 Vol. also 99 wiegen. Indessen hat es Mitscherlich = 200 gefunden, d. h. es ist = 198, oder 1 Mol. = 1 Vol.

Dies scheint zu zeigen, dafs in dieser gasförmigen Arsenverbindung 1 Vol. Arsengas wie im freien Zustande (S.380) 150 wiegt. Es sind dann 1 Vol. Arsengas und 3 Vol. Sauerstoffgas zu 1 Vol. verdichtet. Oder das Gas der arsenigen Säure von 198 ist kein vollkommenes Gas, und wird in hoher T. = 99, was durch Versuche noch zu ermitteln bleibt.

Schwefelquecksilber. — Diese Verbindung besteht aus 200 Th. Quecksilber und 32 Th. Schwefel, ist also, den Atg. beider Elemente zufolge, als HgS mit dem Mol. G. 232 zu bezeichnen. Demnach sollte dies das Gewicht von 2 Vol. Gas, das Gas-V. G. mithin = 116 sein. Nach Mitscherlich ist letzteres jedoch weit geringer, nämlich etwa 79.

Ist 1 Vol. Quecksilbergas (= 1 At.) = 200, und 1 Vol. Schwefelgas = 32, so würde $\frac{232}{3} = 77{,}3$ mit der gefundenen Zahl nahe übereinstimmen. Allein die 2 Vol. können sich nicht zu 3 Vol. der Verbindung ausgedehnt haben. Es bleibt also nur übrig, anzunehmen, dafs in dieser gasförmigen Quecksilberverbindung das V. G. des Quecksilbers wie im freien Zustande = 100 sei; dann sind 2 Vol. Quecksilbergas und 1 Vol. Schwefelgas ohne Verdichtung zu 3 Vol. der gasförmigen Verbindung zusammengetreten.

Es ist also bei der arsenigen Säure gleichwie beim Arsen das Gas-V. G. gröfser, beim Schwefelquecksilber gleich wie beim Quecksilber kleiner als es der Regel nach sein sollte.

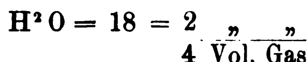
Schwefelsäure. — Das Mol., durch die Formel H^2SO^4 bezeichnet, ist = 98; mithin müfste 1 Vol. ihres Gases = 49 sein. Nun wiegt dasselbe

nach Bineau bei 343° 32,2
„ Deville „ 440° 25,2*)

*) Bineau: Pogg. Ann. 65, 424. Deville: Jahresber. 1863, 17.

Hiernach wäre 1 Mol. = 3 Vol. $\left(\frac{98}{3} = 32{,}66\right)$ oder = 4 Vol. $\left(\frac{98}{4} = 24{,}5\right)$

Der Grund dieser Erscheinung liegt aber offenbar in einer Zersetzung der Säure in der Hitze, wobei sie in Mol. des Anhydrids SO^3 und Wassermol. zerfällt, und man müfste annehmen, dafs diese Zersetzung schon bei 440° vollständig sei, weil

$$\begin{array}{l} SO^3 = 80 = 2 \text{ Vol. Gas} \\ H^2O = 18 = 2 \;\;\text{"}\;\;\text{"} \\ \hline \qquad\qquad\quad 4 \text{ Vol. Gas} \end{array}$$

Wanklyn und Robinson *) haben in der That in dem Dampf der Schwefelsäure die Gegenwart des Anhydrids nachzuweisen gesucht**). Da aber beide Körper während der Abkühlung wieder zusammentreten, so ist dies eine Erscheinung, welche wir weiterhin als Dissociation bezeichnen werden.

Phosphorpentachlorid, PCl^5. — Diese Verbindung, deren Mol. G. = 208,5 ist, verwandelt sich bekanntlich ohne zu schmelzen in Dampf, dessen V. G. nach Cahours bei 180° = 73,4, bei 300—360° = 52,8 ist. Da $\frac{208{,}5}{2} = 104{,}265$, und $\frac{104{,}25}{2} = 52{,}125$ ist, so scheint es, als ob 1 Mol. PCl^5 = 4 Vol. Gas sei.

Chlorammonium und ähnliche Verbindungen. — Sie verhalten sich ganz ebenso, wie folgende Uebersicht zeigt:

	Mol. G.	Beob. Gas-V. G.	
NH^4Cl	53,5	12,8	$\frac{53{,}5}{4} = 13{,}375$
NH^4Br	98	24,7 (860°)	$\frac{98}{4} = 24{,}5$
NH^4J	145	37,5 (440°) 40,2 (860°)	$\frac{145}{4} = 36{,}25$
NH^4NC	44	11,4 (100°)	$\frac{44}{4} = 11{,}0$

*) Proceed. R. Soc. 12,507.

**) S. auch Dittmar, Ber. d. chem. Ges. 1869, 717.

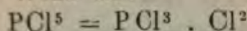
N^2H^8S 68   18,3 (100°) $\frac{68}{4} = 17,0$

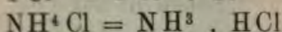
HSNH⁴ 51   12,9 (57°) $\frac{51}{4} = 12,75$

Es ist bei allen 1 Mol. = 4 Vol. Gas. Sie theilen mit dem Quecksilber die Eigenschaft, daſs ihr Gas nur halb so schwer ist, als es der Regel nach sein sollte.

Ueber den Grund dieses Verhaltens sind die Ansichten getheilt.

Wenn man annimmt, daſs die angeführten Verbindungen aus zwei Mol. bestehen, so wird jedes derselben 2 Vol. Gas bilden. Wenn also


$PCl^5 = PCl^3 . Cl^2$


$NH^4Cl = NH^3 . HCl$

ist u. s. w., so erklären sich die 4 Vol. Gas.

Gegen diese Annahme lassen sich aber Einwendungen machen. Das Phosphoroxychlorid PCl^3O sollte nach Analogie $PCl^3.O$ sein, allein sein Gas-V. G., nach Würtz = 78,3, zeigt, daſs $PCl^3O = 153,5 = 2$ Vol. Gas, 1 Vol. berechnet = 76,75 ist. = Wäre der Salmiak nicht Chlorammonium, sondern Chlorwasserstoff-Ammoniak, so müſsten auch die Salze, welche aus Ammoniak und Oxysäuren entstehen, analog constituirt sein, also z. B. $NH^3 HNO^3$, oder $2NH^3.H^2SO^4$ u. s. w. Ihre Analogie mit den ihnen isomorphen Salzen würde dann verloren gehen.

Eine zweite Ansicht stützt sich auf die von Deville beobachtete Thatsache, daſs eine Verbindung in der Hitze in ihre Bestandtheile zerfallen kann, diese Bestandtheile aber bei sinkender T. wieder zusammentreten können. Deville hat diese Erscheinung Dissociation genannt. Weiſsglühendes Platin zersetzt das Wasser; beim Abkühlen vereinigen sich beide Gase wieder. Es wird also behauptet: Körper wie Phosphorpentachlorid oder Salmiak existiren nicht in Gasform; ihr Gas ist ein Gemenge (von PCl^3 und Cl^2, von NH^3 und HCl) und dieses Gemenge muſs = 4 Vol. sein. Beim Abkühlen aber entsteht die Verbindung wieder. In der That soll der Dampf von PCl^5 eine mit steigender T. deutlichere grünliche Färbung erlangen, welche wohl nur von freiem Chlor herrühren könnte. Beim Salmiak haben Pebal, De-

ville und Marignac gleichfalls das Vorhandensein von HCl und von NH^3 in der Hitze nachzuweisen gesucht.

Ein schönes Beispiel der Dissociation bietet das aus 2 Vol. Ammoniak und 1 Vol. Kohlensäure entstehende carbaminsaure Ammoniak dar, $N^2H^6CO^2$, welches als $NH^4.O.(NH^2.CO)$ betrachtet wird, nach Naumann*) aber ein Gas-V. G. = 13, d. h. $\frac{78}{6}$ hat, so dafs das Mol. = 6 Vol. Gas ist. Diese Verbindung ist aber nicht unzersetzt flüchtig; sein Gas ist ein Gemenge von 4 Vol. Ammoniak und 2 Vol. Kohlensäure.

Indessen fehlt bis jetzt jeder Beweis, dafs Phosphorpentachlorid, Salmiak u. s. w. bei ihrem Uebergang in Gasform vollständig zerfallen, denn eine geringe Zersetzung beobachtet man auch bei normal sich verhaltenden Gasen, z. B. von Quecksilberjodid, dessen Dampf in der Nähe der erhitzten Gefäfswände schwach violet (von freiem Jod) erscheint. Das dem Phosphorpentachlorid analoge Antimonpentachlorid $SbCl^5$ zersetzt sich allerdings vollständig in $SbCl^3$ und Cl^2, allein beide treten nicht wieder zusammen, und dieses Verhalten zeigen ja sehr viele chemische Verbindungen in höheren Temperaturen.

Auch das Quecksilberchlorür soll als Gas ein Gemenge von Quecksilberchlorid und Chlor sein, welche beim Abkühlen sich wieder vereinigen.

Diese Annahme wird jedoch nur von Denen gemacht, welche das Mol. dieser Verbindung als Hg^2Cl^2 bezeichnen, also = 471 setzen. Da nun das Gas-V. G. des Chlorürs = 117,75 ist, so würde 1 Mol = 4 Vol. Gas sein. Nimmt man aber das Mol. = $HgCl$, so verhält sich das Gas normal. Debray fand, dafs Gold im Dampf des Chlorürs bei 440° unverändert bleibt, wonach also kein Zerfallen eintritt; Odling hat allerdings das Gegentheil beobachtet, und auch Erlenmeyer nimmt eine theilweise Zersetzung an. Letztere ist übrigens längst bekannt, denn bei der Sublimation von Calomel entsteht immer ein wenig Chlorid, allein dieses und das Quecksilber bleiben immer getrennt.

*) Ber. d. chem. Ges. 1871. 779.

Cu^2O	142,8	5,75	24,8 = 2
CuO	79,4	6,4	12,4 1
$HgCl$	235,5	7,14	33,5 = 2
$HgCl^2$	371	5,42	50,0 3
Fe^3O^4	232	5,1	45,5 = 3
Fe^2O^3	160	5,25	30,5 2
FeS	88	4,8	18,3 = 3
FeS^2	120	5,1	23,5 4
SnS	150	4,97	30,2 = 3
SnS^2	182	4,41	41,2 4

Sind die Mol. Vol. zweier solcher Verbindungen gleich, so verhalten sich ihre Mol. G. wie ihre V. G. (SnO und SnO^2, PbO und PbO^2 u. s. w.).

Die Voraussetzung, daſs die höhere Oxydations-, Schwefelungs- oder Chlorstufe ein geringeres V. G. haben müsse, trifft nicht immer ein, so daſs der groſse Unterschied in den V. G. eines Metalls und des Sauerstoffs (Chlors, Schwefels) ganz ohne Einfluſs auf die Raumerfüllung der Verbindungen ist.

Analoge Verbindungen oder solche von gleicher Constitution haben gleiche (oder nahe gleiche) Mol. Volume. — Auch hier mögen nur wenige Beispiele als Beleg dafür dienen.

	Mol. G.	V. G.	Mol. Vol.
MgO	40	3,67	10,9 (Periklas)
CuO	79,4	6,4	12,4
NiO	74	5,74	12,9
ZnO	81	5,67	14,3
CdO	128	8,1	15,8
AlO^3	102,6	4,0	25,6 (Korund)
CrO^3	152	5,1	30,0
FeO^3	160	5,25	30,5 (Eisenglanz)
TiO^2	80	4,25	18,8 (Rutil)
SnO^2	150	6,9	21,8 (Zinnstein)

Ihre At. Vol. sind also

$$Fe = \frac{56}{7{,}8} = 7{,}2 \; ; \; Cu = \frac{63{,}4}{8{,}8} = 7{,}2.$$

Oder Zink und Platin:

Atg. = 65 : 198 = 1 : 3,05
V. G. = 7,0 : 21,5 = 1 : 3,07.

Ihre At. Vol. mithin

$$Zn = \frac{65}{7{,}0} = 9{,}28 \; ; \; Pt = \frac{198}{21{,}5} = 9{,}21.$$

Oder Silber und Gold:

Atg. = 108 : 196 = 1 : 1,81
V. G. = 10,5 : 19,33 = 1 : 1,84.

Ihre At. Vol. also

$$Ag = \frac{108}{10{,}5} = 10{,}3 \; ; \; Au = \frac{196}{19{,}33} = 10{,}1$$

Diese nahen Uebereinstimmungen sind nicht zufällig. Bechnet man die At. Vol. der festen Elemente, so erhält man ıhlen, welche zwischen 4 und 45 liegen und man bemerkt, ſs es unter ihnen Gruppen von solchen giebt, deren At. ›l. gleich (d. h. nahe gleich) sind, bei welchen sich also e Atg. wie die V. G. verhalten.

Mit Fe und Cu stimmen Mn, Ni, Co, Cr, U nahe übern (At. Vol. = 7).

Mit Ag und Au stimmen A Mo und W überein.

Es scheint, daſs die At. Vol. von Elementen, welche isoorph sind, gleich (oder vielleicht auch proportional) sind.

Molekularvolume von Verbindungen. — Auch bei issigen und festen Verbindungen zeigen sich deutliche Beehungen zwischen dem Mol. G. und dem V. G., von denen e wichtigsten hier kurz anzugeben sind.

Die Mol. Vol. von Verbindungen der nämlichen lemente sind gleich oder stehen in einfachen Verältnissen zu einander. Als Beleg für diesen Satz dieɜn folgende:

	Mol. G.	V. G.	Mol. Vol.
SnO	134	6,2	21,6 = 1
SnO^2	150	6,9	21,8 1
PbO	223	9,2	24,2 = 1
PbO^2	239	9,4	25,4 1

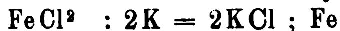
Eisen, Kupfer, Blei sind aequivalent in dem Verhältnifs von 56 : 63,4 : 207, und da dies die Atg. (H = 1) sind, so sind auch sie zu je 1 At. aequivalent.

Allein 56 Th. Eisen oder 63,4 Th. Kupfer reduciren 216 Th. Silber, d. h. 1 At. Fe oder Cu ist aequivalent zwei At. Silber. Und wie Fe und Cu, so verhalten sich Pb, Zn, Mg, Ca u. s. w., und da Ag aeq. K, Na, H, so ist auch 1 At. Fe (Cu, Pb, Zn, Mg, Ca) aequivalent zwei At. K. oder Na oder zwei At. Wasserstoff.

Es ist bekannt, dafs nur solche Körper einander vertreten, welche eine gewisse Aehnlichkeit (denselben elektro-chemischen Charakter) haben. Die Aequivalenz läfst sich daher nur unter ihnen feststellen. Die Aeq. der stark elektronegativen Elemente (Cl, Br, J, Fl, O, S) unter sich sind leicht zu ermitteln; ebenso die der stark elektropositiven (H, K, Ag, Fe, Cu). Man kann daher nicht von aequivalenten Mengen Sauerstoff und Wasserstoff oder von solchen des Chlors und des Eisens sprechen. Dennoch ist hier eine Verknüpfung durch Wasserstoff und Chlor gegeben, insofern beide, obwohl elektrochemisch verschieden, doch für einander eintreten, wie dies z. B. bei der Wirkung des Chlors auf organische Verbindungen der Fall ist. Da 1 Th. H durch 35,5 Cl ersetzt wird, also 1 At H aequivalent 1 At. Cl ist, so schliefst man, dafs 2 H aequivalent seien einem At. O, aber ebenso wohl einem At. Fe, Cu, Pb u. s. w.; oder dafs 1 At. O, oder S aequivalent sei 1 At. dieser Elemente.

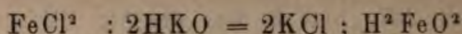
Dagegen ist das Aeq. mancher Elemente, z. B. von Stickstoff, Phosphor, Arsen, Kohlenstoff, Silicium, Bor u. s. w. nicht zu ermitteln, weil sie bei der Zersetzung ihrer Verbindungen sich nicht abscheiden, d. h. nicht durch eines der elektronegativen Elemente (O, Cl) oder eines der elektropositiven (H, K) ersetzt werden.

Wenn sich zwei Elemente in mehr als einem Verhältnifs verbinden, und solche Verbindungen durch ein drittes Element zersetzt werden, so sind dazu sehr verschiedene Mengen dieses letzteren erforderlich. So z. B. Eisenchlorür und Eisenchlorid durch Kalium oder durch Kaliumhydroxyd.

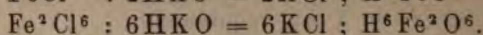

$$FeCl^2 : 2K = 2KCl ; Fe$$


$$Fe^2Cl^6 : 6K = 6KCl ; 2Fe.$$

Und



$FeCl^2 : 2HKO = 2KCl ; H^2FeO^2$



$Fe^2Cl^6 : 6HKO = 6KCl ; H^6Fe^2O^6$.

Bei der Zersetzung des Chlorürs treten 2K = 78 Th. an die Stelle von Fe = 56 Th. Es ist also Fe aequivalent 2K.

Bei derjenigen des Chlorids aber treten 6K an die Stelle von 2Fe. Mithin ersetzt 1 At. Kalium (39 Th.)

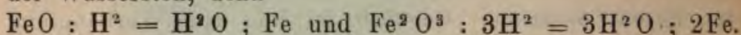
im ersten Fall 28 Th. Eisen
im zweiten „ $18\frac{2}{3}$ „ „

Oder 1 At. Eisen (56 Th.) wird ersetzt

im ersten Fall durch 78 Th. Kalium
im zweiten „ „ 117 „ „

Das Eisen hat zwei Aequivalente für das Kalium und umgekehrt.

Wie Kalium verhalten sich natürlich auch die übrigen demselben aequivalenten elektropositiven Körper, also auch der Wasserstoff, denn

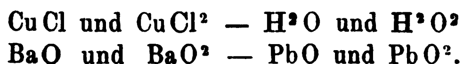


$FeO : H^2 = H^2O ; Fe$ und $Fe^2O^3 : 3H^2 = 3H^2O ; 2Fe$.

Man sieht hieraus, daſs die Eigenschaft gewisser Elemente, mehr als ein Aequivalent zu haben, eine Folge des Gesetzes der vielfachen Verbindungsverhältnisse (S. 8) ist. Alle diejenigen Elemente, welche sich nur in *einem* Verhältniſs mit einander verbinden (1 At. mit 1 At.) haben auch nur *ein* Aequivalent. Dies sind Chlor, Brom, Jod, Fluor einerseits als elektronegative, und Wasserstoff, Kalium, Natrium, Silber als elektropositive Elemente. Die Gröſse der Anziehung, welche ein solches Atom auf eines der anderen ausübt, nennt man eine *Verwandtschaftseinheit* (V. E.), und die Elemente selbst oder ihre Atome heiſsen *einwerthige* (S. 17). Ihnen gegenüber müssen alle anderen Elemente *mehrwerthige* sein. Findet sich nun, daſs 1 At. Sauerstoff oder 1 At. Schwefel aequivalent ist 2 At. Chlor, oder daſs 1 At. Eisen (Kupfer, Blei, Calcium etc.) aequivalent ist 2 At. Silber, so sind alle diese Elemente *zweiwerthig*, und man denkt sich, daſs ihr Atom gleichsam zwei Stellen (V. E.) habe, an welchen sich zwei einwerthige Atome anlegen können.

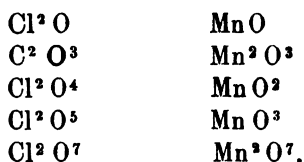
Hiernach ist die *Werthigkeit die auf eine Einheit bezogene Aequivalentgröſse der Elementaratome.*

Aber nur die Werthigkeit der einwerthigen ist constant*), die der zweiwerthigen nicht. Denn diese verbinden sich gemäfs dem Gesetz der vielfachen Proportionen unter einander und mit einwerthigen in mehr als einem Verhältnifs. Wir kennen z. B.


$CuCl$ und $CuCl^2$ — H^2O und H^2O^2
BaO und BaO^2 — PbO und PbO^2.

In $CuCl$ ist Cu aequivalent Ag, also einwerthig, in H^2O^2, BaO^2 und PbO^2 ist O einwerthig, oder Ba und Pb müfsten vierwerthig sein.

Jede Verbindung zweier Elemente, in welcher die V. E. beider gleich sind, heifst eine gesättigte Verbindung. Die Verbindungen der einwerthigen sind also gesättigt. Sie nehmen in der That weder von dem einen noch von dem anderen Element etwas auf. Ganz anders ist es bei den übrigen Verbindungen. So haben wir z. B.



Cl^2O	MnO
C^2O^3	Mn^2O^3
Cl^2O^4	MnO^2
Cl^2O^5	MnO^3
Cl^2O^7	Mn^2O^7.

Hier findet der Begriff Sättigung überhaupt keine Anwendung in dem eben gebrauchten Sinn, keine solche Verbindung ist der Art, dafs sie nicht von dem einen oder anderen Element noch eine gewisse Menge aufnehmen könnte, und nur die niedrigsten Oxydationsstufen sind solche, die, dem früheren zufolge, auf beiden Seiten gleichwerthig erscheinen.

Im Sinne der Aequivalenz würde die Werthigkeit des Sauerstoffs und des Mangans eine sehr verschiedene sein, wenn die des Chlors = 1 wäre.

Von der grofsen Mehrzahl der Chemiker wird aber die Werthigkeit auch nicht streng in diesem Sinn aufgefafst. Man nennt ein Element oder eine Atomgruppe (ein zusammengesetztes Radikal) ein- oder zweiwerthig, wenn dieselben an

---

*) Einige Ausnahmen kvmmen vor: ClJ^3, Ag^2Cl; KJ^3.

Stelle von 1 At. H oder Cl, oder an Stelle von 2 At. derselben (oder von 1 At. O) treten können — und dann legt man den Begriff der Aequivalenz zum Grunde — aber eben so oft und noch öfter ist Werthigkeit nichts weiter als ein anderer Ausdruck für das Dalton'sche Gesetz, wobei die Werthigkeit des einen Elements als gegeben und als constant betrachtet wird. Wasserstoff wird stets als einwerthig, Sauerstoff wird immer als zweiwerthig angenommen.

Also ist das Chlor in seinen fünf Oxyden 1-, 3-, 4-, 5- und 7werthig; das Mangan ist 2-, 3-, 4-, 6- und 7werthig u. s. w.

Der Stickstoff ist in N^2O, NO, N^2O^3, NO^2, N^2O^5 1-, 2-, 3-, 4- und 5werthig.

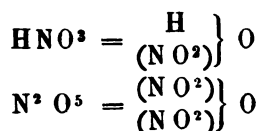
Der Kohlenstoff ist in CO und CO^2 2- und 4werthig.

Wir nennen diejenigen Elemente elektronegative, welche mit Wasserstoff Verbindungen eingehen, also Fl, O, aber auch Cl, Br, J, S, N, P, As, C, Si. Und ebenso nennen wir elektropositiv diejenigen, die mit Sauerstoff sich leicht verbinden, also H, K, Na, Ag, aber auch Cl, Br und die übrigen obengenannten. Während Fl und O nach unseren Erfahrungen stets elektronegativ, H, K, Na, Ag stets elektropositiv sind, bilden Elemente wie Cl, S, N, P, C u. s. w. sowohl Wasserstoff- wie Sauerstoffverbindungen, sie haben also einen doppelten elektrochemischen Charakter. Die Zahl der Wasserstoffverbindungen ist beschränkter als die der Sauerstoffverbindungen, nur der Kohlenstoff macht eine Ausnahme. Oft kennt man nur eine Wasserstoffverbindung (HCl, H^2S, H^3P, H^4Si) und dann hat das betreffende elektronegative Element nur eine Werthigkeit, während es als elektropositives, in seinen Sauerstoffverbindungen, eine verschiedene Werthigkeit besitzt.

Wenn aber die Werthigkeit nichts weiter ausdrücken sollte, als die Fähigkeit eines Elements, sich mit einem oder n At. Wasserstoff oder Sauerstoff zu verbinden, so wäre sie blos ein Ausdruck für das Dalton'sche Gesetz und deshalb unnöthig. Indessen ist dies doch nicht der Fall. Wenn eine niedere Oxydationsstufe sich in die höhere verwandelt, so mufs sie eine Anziehung für den Sauerstoff haben, welche *der höheren* fehlt. In letzterer ist das Radikal mit Sauer-

stoff gesättigt. Es ist daher die Vorstellung entstanden, daſs die niedere Stufe sich gegen den Sauerstoff so verhält, wie in ihr selbst das Radikal zum Sauerstoff, daſs die höhere Stufe die niedere als solche — als ein zusammengesetztes Radikal — einschlieſse. Wenn es nun gelingt, diese niedere Stufe auch in andere Verbindungen einzuführen, so gewinnt die Idee von ihrer Existenz in der höheren Stufe sehr an Wahrscheinlichkeit.

Die Vorstellung von der Constitution der Salpetersäure und ihres Anhydrids



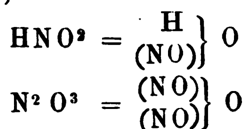
$$HNO^3 = \left.\begin{matrix}H\\(NO^2)\end{matrix}\right\} O$$

$$N^2O^5 = \left.\begin{matrix}(NO^2)\\(NO^2)\end{matrix}\right\} O$$

soll ausdrücken, dass darin NO^2 (im freien Zustande N^2O^4 = Stickstoffdioxyd) präexistire, und zwar als einwerthiges Radikal, d. h. dass der Stickstoff fünfwerthig sei. Die Existenz von NO^2 als eines solchen Radikals ist durch die Nitroverbindungen verbürgt. Es ist aequivalent einem At. H oder Cl.

Wäre NO^2 eine gesättigte Verbindung, so müſste das Stickstoffatom derselben vierwerthig sein.

In der salpetrigen Säure und ihrem Anhydrid denkt man sich das Radikal NO,



$$HNO^2 = \left.\begin{matrix}H\\(NO)\end{matrix}\right\} O$$

$$N^2O^3 = \left.\begin{matrix}(NO)\\(NO)\end{matrix}\right\} O$$

Die Einwerthigkeit dieser Gruppe setzt aber voraus, daſs das Stickstoffatom in ihr dreiwerthig sei, während NO als gesättigte Verbindung ein zweiwerthiges Stickstoffatom enthalten müſste.

Wenn nun auch in N^2O das Stickstoffatom einwerthig angenommen wird, so haben wir doch das Stickstoffatom in seinen Sauerstoffverbindungen nicht als 1-, 2-, 3-, 4- und 5werthig, sondern nur als 1-, 3- und 5werthig anzunehmen.

Wenn Ammoniak NH^3 1 At. Wasserstoff verliert, so wird es zu dem einwerthigen NH^2, Amid, allein auch wenn es

1 At. H aufnimmt, wird es zu dem einwerthigen NH^4, Ammonium.

Das elektronegative Stickstoffatom ist daher ebenfalls dreiwerthig und fünfwerthig. Hier ist NH^3 die gesättigte Verbindung, welche durch Verlust wie durch Aufnahme von Wasserstoff zu Radikalen wird.

Ein At. Kohlenstoff nimmt höchstens 4 At. Wasserstoff auf; die Verbindung CH^4 (Grubengas) ist in Bezug auf den Wasserstoff gesättigt. CH^3 aber (Methyl) ist ein einwerthiges, CH^2 ein zweiwerthiges Radikal (S. 239). Es wird daher der Kohlenstoff als vierwerthig betrachtet. Auch das elektropositive Kohlenstoffatom hat diese Werthigkeit, insofern CO ein zweiwerthiges Radikal ist, welches sich mit O zu Kohlensäureanhydrid, mit 2Cl zu Chlorkohlenoxyd verbindet.

Ebenso lassen sich SnO und $SnCl^2$, PtO und $PtCl^2$ als zweiwerthige Radikale betrachten, welche durch Aufnahme von O oder 2 Cl in gesättigte Verbindungen übergehen, so daſs auch Sn und Pt vierwerthige Elemente sind.

Dagegen lassen die Oxydationsstufen der stärker elektropositiven Elemente eine solche Betrachtung nicht zu. Niemand würde in PbO, BaO ungesättigte, in PbO^2, BaO^2 gesättigte Verbindungen in dem Sinn erblicken, daſs jene ersteren als Radikale betrachtet werden dürften. In den so sehr stabilen Verbindungen RO ist das Radikal als zweiwerthig anzunehmen und in den Sauerstoff leicht abgebenden RO^2 könnte man sich vorstellen, daſs die beiden Sauerstoffatome auch unter sich zusammenhängen, so daſs jedes mit nur einer V. E. an das zweiwerthige R gebunden wäre.

Dieselbe Idee könnte man auf Körper wie Cu^2O, Hg^2O übertragen, in welchen entweder die Metallatome einwerthig und ungebunden, oder zweiwerthig und unter einander verbunden enthalten sind. Letzteres würde nicht nothwendig den Schluſs bedingen, daſs das Mol. ihrer Chlorüre Cu^2Cl^2, Hg^2Cl^2 sei.

Die meisten Schwierigkeiten für eine Werthigkeitsbestimmung eines Elements entstehen in den Fällen, wo dasselbe zu mehr als 1 At. in das Molekül von Verbindungen eingeht.

FeO und $FeCl^2$ gehen leicht in Fe^2O^3 und Fe^2Cl^6 über. Man könnte danach versucht sein, jene als ungesättigte

Verbindungen, wie SnO und $SnCl^2$ zu betrachten, und sich vorstellen



$$Fe^2O^3 = \left.\begin{matrix} FeO \\ FeO \end{matrix}\right\} O \qquad Fe^2Cl^6 = \left.\begin{matrix} FeCl^2 \\ FeCl^2 \end{matrix}\right\} Cl^2.$$

Sie wären dann einwerthig, das Eisenatom also dreiwerthig.

Beim Mangan haben wir analog zusammengesetzte Verbindungen, allein gerade umgekehrt sind MnO, $MnCl^2$ und alle Manganoxydulsalze sehr beständig, Mn^2O^3 reducirt sich leicht, Mn^2Cl^6 ist höchst unbeständig, und Manganoxydsalze werden mit Leichtigkeit zu Oxydulsalzen.

Deshalb hat man angenommen, das Eisenatom und das Manganatom seien zweiwerthig in dem Oxydul und Chlorür, vierwerthig aber in dem Oxyd und Chlorid, jedoch seien die beiden Atome an einander gebunden, und daher sechswerthig, also



Aus dem Angeführten ergiebt sich, dafs der Werthigkeitsbegriff, so weit er nicht mit dem der Aequivalenz zusammenfällt, nur ein Ausdruck dafür ist, dafs ein elementares Atom oder eine Atomgruppe sich mit einem oder n At. Wasserstoff (Chlor) oder Sauerstofl verbindet.

Deshalb ist die den Elementen (in den Tabellen S. 22 u. 23) beigelegte Werthigkeit diejenige, welche sie vorzugsweise zeigen, die elektronegativen gegenüber dem Wasserstoff, die elektropositiven gegenüber dem Sauerstoff, welche beide als beständig ein- und zweiwerthig vorausgesetzt sind.

Constitution der Verbindungen.

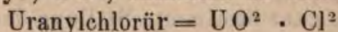
Ueber die Lagerung der Atome in den Melekülen ist auf dem Wege der Erfahrung nichts auszumachen; und doch sind wir gezwungen, eine ganz bestimmte Stellung der Atome, d. h. eine ganz bestimmte Constitution für eine jede Verbindung uns zu denken, denn lediglich Verbindungen aus je einem At. sind in dieser Beziehung von der Speculation ausgeschlossen. Aus dem Verhalten eines Körpers gegen andere sucht man Schlüsse auf seine Constitution zu ziehen, und hält dafür,

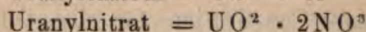
dafs Körper von ähnlichem Verhalten auch ähnlich constituirt seien. Hierbei ist es mafsgebend, dafs ein einwerthiges Atom nur mit einem einwerthigen, ein mehrwerthiges aber unmittelbar mit mehreren At. zusammenhängen könne. Da sich nun gezeigt hat, dafs gewisse Atomgruppen eines Mol. bei Zersetzungen entweder bleiben oder in neue Verbindungen übergeführt werden, jedenfalls aber beständiger sind, als das Ganze, so hat man mit Recht ihre Präexistenz behauptet, und so die Lehre von den *zusammengesetzten Radikalen* geschaffen, mit welcher die Hypothesen über die Constitution aufs innigste zusammenhängen.

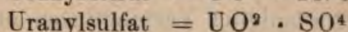
Was von der Constitution der unorganischen Verbindungen zu sagen ist, bezieht sich fast ausschliefslich auf die Säuren, Basen und Salze (s. den folgenden Abschnitt). Dagegen ist die ungemein grofse Zahl der organischen Verbindungen, unter welchen die Fälle gleicher elementarer Zusammensetzung bei verschiedener Reaktion und verschiedenen physikalischen Eigenschaften, d. h. die Fälle von *Isomerie* immer zahlreicher bekannt werden, vorzugsweise dasjenige Gebiet, auf welchem sich die Speculationen über die Lagerungsweise der Atome und der Atomgruppen bewegen. (Vgl. S. 239.)

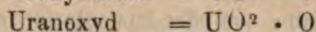
Jede Veränderung, welche die zu einem Mol. vereinigten Atome erfahren können, ist entweder ein Austreten oder ein Hinzutreten oder ein Austausch von Atomen.

Wenn ein Oxyd sich höher oxydirt, ein Chlorür sich in ein Chlorid verwandelt u. s. w., so liegt die Vorstellung nahe, dafs die niedere Oxydations- oder Chlorstufe, weil sie als ungesättigt mit einer bestimmten Werthigkeit auftritt, als Radikal in der höheren fortbestehe. Eine solche Ansicht lässt sich in vielen Fällen vertheidigen, aber nur in einzelnen ist ihre Nothwendigkeit evident. So zwingt uns die Zusammensetzung der *Uranoxydsalze*, dieselben als das einwerthige Radikal, *Uranyl*, UO^2, enthalten zu betrachten, so dafs


Uranylchlorür = $UO^2 \cdot Cl^2$


Uranylnitrat = $UO^2 \cdot 2NO^3$


Uranylsulfat = $UO^2 \cdot SO^4$


Uranoxyd = $UO^2 \cdot O$

geschrieben werden. Im freien Zustande aber ist UO^2 = Uranoxydul, und UCl^4 das entsprechende Chlorür.

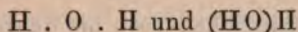
Ebenso ist beim Vanadin ein Vanadyl VO oder V^2O^2 angenommen, und man könnte nach Analogie auch Thonerde = $Al^2O^2 . O$, Eisenoxyd = $Fe^2O^2 . O$ betrachten, obwohl die Thatsachen zu einer solchen Hypothese hier nicht zwingen.

Säuren. Basen. Salze

Die Ansichten über die Constitution der chemischen Verbindungen finden, was die unorganischen betrifft, ihren Ausdruck in diesen drei wichtigsten Körperklassen.

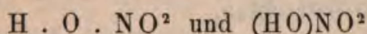
Die Constitution der Oxysäuren, Oxybasen und Oxysalze wird analog der des Wassers gedacht. Doch tritt in den jetzt herrschenden Anschauungen hier ein gewisser Unterschied hervor.

Wir denken uns im Wasser die beiden Wasserstoffatome in gleicher Funktion, jedes derselben von dem Sauerstoffatom angezogen. Manche Chemiker stellen sich aber vor, ein Wasserstoffstom sei zunächst mit dem Sauerstoffatom zu dem einwerthigen Radikal Hydroxyl HO verbunden, und an diesem hänge das zweite Wasserstoffatom. Den Unterschied beider Vorstellungen drücken die Formeln

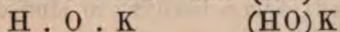


$$H . O . H \text{ und } (HO)H$$

aus. Danach ändert sich die Schreibweise der Formeln für die Säuren, Basen und Salze. Z. B.



$H . O . NO^2$ und $(HO)NO^2$



$H . O . K$ $(HO)K$



$K . O . NO^2$ $(KO)NO^2$



$H^2 . O^2 . SO^2$ $(HO)^2 . SO^2$



$H^3 . O^3 . PO$ $(HO)^3 . PO$

u. s. w.

Von 44 unorganischen Säuren kennen wir nur 13 wirklich, d. h. in concreter Form. Die übrigen sind

a) solche, die nur in Lösung bekannt sind, Z. B. $HClO^3$, $HBrO^3$, $HMnO^4$ und sämmtliche Polythionsäuren,

b) solche, aus deren Auflösungen nur feste, flüssige oder

gasförmige Anhydride erhalten werden. Z. B. Cl^2O, Cl^2O^3, N^2O^3, As^2O^3, SO^2, CO^2, CrO^3 etc.

c) solche, die gleichfalls als Anhydride bekannt sind, als wirkliche Säuren aber ihrer Zusammensetzung nach zweifelhaft bleiben, wie z. B. B^2O^3, SiO^2, SnO^2, Sb^2O^5, Ta^2O^5, MoO^3, WO^3 etc.

Sobald von der betreffenden Säure ausschliefslich oder vorzugsweise eine Salzreihe bekannt ist, betrachtet man die hypothetische Säure als die entsprechende Wasserstoffverbindung, nimmt daher $HClO^3$, aber ebensowohl $HClO$, HNO^3, H^2SO^3, H^2CO^3, H^2CrO^4 etc. an.

In der letzten Gruppe jedoch fällt dieses Kriterium fort, weil der Salzreihen mehrere oder viele sind. So kennt man z. B. folgende borsaure Salze:

1. $\acute{R}^3BO^3 = H^3BO^3$ (kryst. Säure).
2. $\acute{R}^4B^2O^5$
3. $\acute{R}BO^2 = HBO^2$ (kryst. S. b. 100°).
4. $\acute{R}^6B^8O^{15}$
5. $\acute{R}^2B^4O^7 = H^2B^4O^7$ (dies. b. 160°).
6. $\acute{R}B^3O^5$
7. $\acute{R}B^5O^8 = HB^5O^8$ (d. bei 270°).

Weder diese Salzreihen noch die Säure selbst geben Aufschlufs, welches die wahre Borsäure sei. Blos der Einfachheit wegen mag man HBO^2 wählen, d. h. die krystallisirte als $HBO^2 + aq$ betrachten.

Was die Kieselsäure betrifft, so sind die vorzüglichsten Sättigungsstufen:

1. $\acute{R}^4Si^3O^8$, Anderthalbfache = Trisilikate.
2. $\acute{R}^2SiO^3$, Einfache = Bisilikate.
3. $\acute{R}^4SiO^4$, Halb = Singulosilikate.
4. $\acute{R}^6SiO^5$, Drittel-Silikate.

Der Wassergehalt der luftrocknen amorphen Kieselsäure ist ein ungemein schwankender, und geht von 16 bis 48 p. C.,

s nach der Zeit und der Beschaffenheit der Luft; über Schwe-elsäure oder bei 100° vermindert er sich auf 6 bis 7 p. C., o dafs man es hier gewifs nur mit lockeren Hydraten des Anhydrids zu thun hat. Unter den Silikaten sind die den Carbonaten entsprechenden $\acute{R}^2 SiO^3$ die häufigsten, daher als lie normalen zu betrachten. Ihnen würde eine hypothetische Säure $H^2 SiO^3$ entsprechen.

Von der Zinnsäure sind wir trotz aller Untersuchungen noch unvollständig unterrichtet. Beide Modifikationen scheinen $H^2 SnO^3 + aq$ zu sein, und das Wasser bei 140° zu verlieren. Auch die bekannten zinnsauren Salze entsprechen der Formel $\acute{R}^2 SnO^3$.

Noch weniger klar sind die Verhältnisse bei der Antimonsäure. Salze von der Form $\acute{R}SbO^3$ sind bekannt; es soll auch $\acute{R}^4 Sb^2 O^7$ geben, welche jedoch durch Wasser zersetzt werden. Die freie Säure ist $H^3 SbO^4$, bei 175° getrocknet $HSbO^3$; letztere, die bei einer um 100° höheren T. in das Anhydrid übergeht, entspricht mithin den Salzen, und wenn ie die wahre Antimonsäure ist, so wäre die lufttrockne $HSbO^3 + aq$. Es ist noch festzustellen, ob die Salze der us dem Pentachlorid durch Wasser erhaltenen Säure, wie 'remy behauptet, den Pyrophosphaten entsprechende Salze ind, und ob es also auch $H^4 Sb^2 O^7$ giebt.

Auch die Säuren von Tantal, Niob, Vanadin, Molybdän nd Wolfram sind nicht bekannt; aus den zahlreichen Sättiungsstufen ihrer Salze scheiden starke Säuren entweder die nhydride oder saure Salze aus.

Im Gegensatz zu den Säuren sind die Basen fast ohne usnahme wohlbekannt. Die monohydrischen HRO zersetzen ich bei keiner Temperatur; $HAgO$ ist gewifs ebenso leicht öslich wie sie, wird aber durch Wasser schon zersetzt, so afs man statt seiner $Ag^2 O$ erhält. Von den dihydrischen Basen theilt $H^2 BaO^2$ das Verhalten der monohydrischen in er Hitze; die übrigen werden sämmtlich mehr oder minder eicht in Wasser und die Anhydride zersetzt, ja manche schon nter 100° ($H^2 CuO^2$). Auch die hexahydrischen $H^6 RO^6$ ind, besonders in krystallisirter Form, ziemlich beständig.

Neben ihnen existiren aber auch die Verbindungen $H^2 RO^4$,

welche erst in starker Hitze zu Anhydriden werden. Sie sind gleichsam durch Verlust von 2 Mol. Wasser aus den Basen entstanden oder wenn man will, als Verbindungen $\left.\begin{matrix} H^6 R O^6 \\ 2 R O^3 \end{matrix}\right|$ zu betra hten.

Salze. Lösliche Säuren und lösliche Basen neutralisiren sich gegenseitig, ebenso wird eine Säurelösung durch eine unlösliche Basis (oder deren Anhydrid), und umgekehrt, neutralisirt. In dem neuentstandenen Salz sind die entgegengesetzten Eigenschaften beider ausgeglichen, und so ist der Gegensatz und seine Vernichtung die Grundlage für die Begriffe: Säure, Basis. Salz. Und wenn die Unlöslichkeit in vielen Fällen die Erkennung des Gegensatzes und der Neutralität nicht zuläſst, so sehen wir doch in der analogen chemischen Natur der beiden auf einander wirkenden Körper und ihres Produkts einen Beweis, daſs auch sie Säuren, Basen und Salze sind.

Nichtsdestoweniger haben die drei Begriffe keine scharfe Grenze.

Die Chloride (Bromide, Jodide) sind Salze mit einfachem Säureradikal (Haloidsalze). Allein je schwächer der elektrische Gegensatz zwischen dem Chlor und dem Radikal ist, desto mehr verliert sich der Salz-Charakter der Verbindung, und die Chloride entschieden elektronegativer Elemente (S, Se, Te—N, P, B—C, Si—Nb, Ta, V—W, Mo) sind keine Salze, denn sie entstehen nicht aus der Einwirkung von HCl auf die entsprechenden Sauerstoffverbindungen, welche selbst Säureanhydride sind. Wasser zersetzt im Gegentheil diese Chloride in HCl und die entsprechenden Säuren. Die Chlorverbindungen von minder elektronegativen Elementen, z. B. $AsCl^3$, $SbCl^3$, $BiCl^3$, $SnCl^4$, $TiCl^4$, obwohl auch sie zum Theil von Wasser zersetzt werden, bilden sich doch nach Art der Salze, und geben mit anderen Chloriden Doppelsalze.

Gleichsam eine doppelte Rolle spielt das Fluor. Auf seine Verbindung mit Elementen paſst das oben von den Chloriden Gesagte; allein die aus der Verbindung von Fluoriden elektropositiver Elemente mit den Fluoriden von B, Si, Ti, Zr, Sn, oder die durch Sättigung von Bor- oder Kieselfluorwasserstoffsäure mit Basen entstehenden Salze sind keine

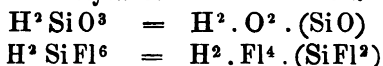
Doppelsalze, sondern einfache, den entsprechenden Oxysalzen öfters isomorphe; z. B.



K^2SiO^3 $\quad$ K^2SnO^3 $\quad$ $AlSiO^5$

K^2SiFl^6 $\quad$ K^2SnFl^6 $\quad$ $AlSiFl^{10}$ (S. 390).

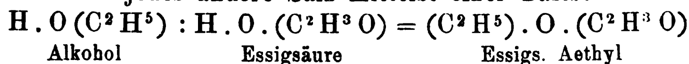
Jene Säuren sind Fluorsäuren, deren Constitution analog derjenigen der Oxysäuren zu denken ist. Z. B.



$$H^2SiO^3 = H^2.O^2.(SiO)$$

$$H^2SiFl^6 = H^2.Fl^4.(SiFl^2)$$

Wenn in dem Salz der Wasserstoff der Säure durch ein elektropositives Radikal ersetzt ist, so sind auch die zusammengesetzten Aether als Salze zu betrachten. Der Essigäther entsteht aus der Säure und aus Alkohol unter Wasserbildung ebenso wie jedes andere Salz mittelst einer Basis:



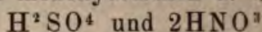
$$H.O(C^2H^5) : H.O.(C^2H^3O) = (C^2H^5).O.(C^2H^3O)$$

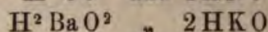
Alkohol $\qquad$ Essigsäure $\qquad$ Essigs. Aethyl

Diese Körper zeigen gegen stärkere Basen dasselbe Verhalten wie Salze, und dennoch weichen sie in anderen Beziehungen ab (sie werden durch stärkere Säuren nicht nach Art von Salzen zersetzt; viele zersetzen sich mit Wasser). Sie verdanken aber ihr Entstehen Körpern, welche, wie die Alkohole, nicht geradezu Basen genannt werden dürfen, weil ihr Wasserstoff auch durch sehr elektropositive Elemente (K, Na) vertretbar ist, so dafs sie gewissermafsen den schwächeren Basen H^2ZnO^2, H^2PbO^2, H^6AlO^6 gleichen, welche sich gegen HKO wie Säuren verhalten, oder gleich den Säuren gewisser Anhydride, wie Sb^2O^3, UO^3, welche von starken Säuren in Salze verwandelt werden.

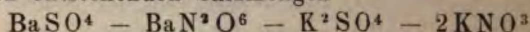
Eine und dieselbe Menge einer Säure erfordert zu ihrer Sättigung von den verschiedenen Basen sehr verschiedene Mengen; und umgekehrt. Diese verschiedenen Mengen Basis sind aber für alle Säuren, und die verschiedenen Mengen Säure für alle Basen proportional. 7 Th. HKO sind äquivalent 5 Th. HNaO, und 7 Th. H^2SO^4 sind äquivalent 9 Th. HNO^3. Die relativen Mengen Säure und Basis, welche auf einander wirken, folgen demselben Gesetz, welches die Verbindungsgewichte der Elemente zeigen, ja das Gesetz der bestimmten Proportionen wurde von Wenzel und Richter bei der Salzbildung aufgefunden. Einer Auseinandersetzung bedarf es aber hier nicht, weil jede Salzbildung voraussetzt,

dafs die auf einander wirkenden Mengen von Säure und Basis gleichviel Wasserstoff enthalten. Solche Mengen sind Aequivalente von Säuren oder von Basen, so dafs solche von gleicher Hydricität zu je einem Mol. äquivalent sind, dihydrische aber zwei Mol. von monohydrischen u. s. w.


H^2SO^4 und $2HNO^3$


H^2BaO^2 „ $2HKO$

sind äquivalente Mengen, und ebenso bezeichnet man die aus ihnen entstehenden Salzmengen


$BaSO^4 - BaN^2O^6 - K^2SO^4 - 2KNO^3$

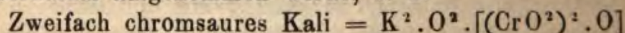
als äquivalent.

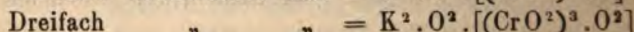
Die Bildung der Salze aus Säuren und Basen ist das Resultat eines gegenseitigen Austausches, wobei Wasser entsteht. Danach kann eine bestimmte Säure nur eine Reihe von Salzen bilden (normale Salze). Ist die Säure in concreter Form bekannt, so ist auch die normale Salzreihe gegeben.

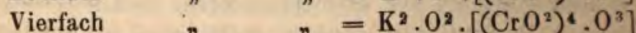
Wir wissen aber, dafs die Wirkung der Säuren und Basen auch in andern Verhältnissen erfolgt, als in demjenigen, in welchem der äquivalente Ersatz des Wasserstoffs jener durch das metallische Radikal dieser vor sich geht. Solche Salze sind saure oder basische. Sie müssen als molekulare Verbindungen normaler Salze mit Säure oder Basis oder mit den Anhydriden derselben betrachtet werden.

Wenn also Chromsäure H^2CrO^4 ist, und analog der Schwefelsäure als $H^2 . O^2 . CrO^2$ betrachtet wird, so ist normales chromsaures Kali $K^2 . O^2 . CrO^2$ und die drei sauren Salze sind Verbindungen desselben mit 1—2—3 Mol. $CrO^2.O$, gerade so wie drittel schwefelsaures Quecksilberoxyd aus 1 Mol. $HgSO^4$ und 2 Mol. HgO besteht.

Manche Chemiker nehmen an, dafs auch solche Salze Einzelmoleküle bilden, und dafs z. B. bei der Bildung saurer Salze dieser Art das hinzutretende Säureanhydrid von dem Säureradikal aufgenommen werde, z. B.

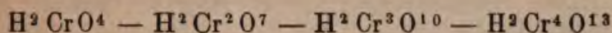

Zweifach chromsaures Kali $= K^2.O^2.[(CrO^2)^2.O]$


Dreifach „ „ $= K^2.O^2.[(CrO^2)^3.O^2]$


Vierfach „ „ $= K^2.O^2.[(CrO^2)^4.O^3]$

Andere sehen in jedem sauren und basischen Salz den *Repräsentanten* einer besonderen Säure, wodurch die Zahl

der letzteren fast ins Unendliche vermehrt würde. Sie nehmen also die Existenz von vier verschiedenen Chromsäuren an



$$H^2CrO^4 — H^2Cr^2O^7 — H^2Cr^3O^{10} — H^2Cr^4O^{13}$$

Solche Annahmen sind ganz unnöthig.

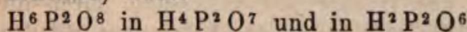
Säuremodifikationen. Gewisse Anhydride geben zur Entstehung von zwei oder mehreren Säuren Anlaſs, welche sich in ihren Eigenschaften unterscheiden, und welche diese Verschiedenheit auch in ihren Salzen bewahren. Diese sind die Säuremodifikationen.

Die Zinnsäure und Metazinnsäure waren das erste Beispiel dieser Art. Bei den Säuren des Tellurs und des Vanadins, besonders des Wolframs, vor allen aber bei der Phosphorsäure sind sie bekannt, obwohl noch lange nicht vollständig aufgeklärt.

Die Zusammensetzung der beiden Zinnsäuren scheint dieselbe zu sein, ebenso die ihrer Salze. Aber hier wie bei der Antimonsäure bedürfen die Thatsachen noch einer sorgfältigen Revision.

Die Metawolframsäure ist entweder $H^2W^2O^7$ oder $H^2W^4O^{13}$. Ist Wolframsäure $= H^2WO^4$, so entsteht jene gleichsam, indem aus 2 Mol. 1 Mol. Wasser, oder aus 4 Mol. 3 Mol. Wasser austreten. Allein ihre Salze bilden sich hauptsächlich dadurch, daſs WO^3 in die Zusammensetzung wolframsaurer Salze eintritt, und unterscheiden sich von den vierfachsauren Salzen durch ihre Löslichkeit u. s. w.

Die Modifikationen der Phosphorsäure entstehen bekanntlich durch Erhitzen, wobei



$$H^6P^2O^8 \text{ in } H^4P^2O^7 \text{ und in } H^2P^2O^6$$

übergeht. Ihre Salze entstehen ebenso, indem Phosphate HR'^2PO^4 oder $H^2R''PO^4$ in höherer Temperatur den Wasserstoff ganz oder theilweise in Form von Wasser verlieren. Pyro- und Metaphosphate bilden sich aber auch umgekehrt durch Erhitzen von Phosphaten mit Phosphorsäure. Das Wichtige ist, daſs ihre Salze wesentliche Verschiedenheiten zeigen, physikalische wie chemische, allein ihre Kenntniſs ist bis heute noch mangelhaft, denn jede dieser Modifikationen hat wieder ihre Submodifikationen, deren Salze in gewissen Eigenschaften oft sehr differiren.

Ob es auch Basismodifikationen giebt, ist noch gar nicht ermittelt, obwohl das Austreten von Wasser aus polyhydrischen Basen durch Erhitzen (z. B. H^2AlO^4 aus H^6AlO^6) eine Thatsache ist.

Elektrolyse von Verbindungen.

Der elektrische Strom spaltet Verbindungen, welche er zersetzt, stets in zwei Bestandtheile, welche an den Polen frei auftreten, und als elekropositiv und negativ bezeichnet werden. Die Quantität der zersetzten Körper steht im Verhältnifs zur Stromstärke, und die chemische Wirksamkeit der Kette ist proportional ihrer magnetischen. Faraday's elektrolytisches Gesetz lautet: Die durch denselben Strom zersetzten Mengen verschiedener Verbindungen sind äquivalente; die Mengen der abgeschiedenen Körper sind dies mithin gleichfalls.

Ein Strom, welcher 1 Mol. Wasser zersetzt, zersetzt 1 Aeq. eines Salzes, aber aufserdem noch ein Mol. Wasser. Um diese Erscheinung zu verstehen, erinnere man sich, dafs

$$K^2SO^4,\quad H^2SO^4,\quad 2HKO,\quad 2H^2O$$

äquivalente Mengen sind. Bei der Elektrolyse einer Auflösung von schwefelsaurem Kali sammeln sich am positiven Pol Schwefelsäure und Sauerstoff, am negativen Kaliumhydroxyd und Wasserstoff. Früher nahm man eine gleichzeitige Elektrolyse des Wassers an. Das Faraday'sche Gesetz beweist aber, dafs das Wasser der Salzlösung durch die sekundäre chemische Wirkung der an den Polen abgeschiedenen Bestandtheile des Salzes zersetzt wird. Diese Bestandtheile sind: am — Pol Kalium, am + Pol SO^4; ersteres liefert mit dem Wasser HKO und H, letzteres bildet mit Wasser H^2SO^4 und O.

Dafs es sich so verhalte, ergiebt sich, wenn eine concentrirte Auflösung des Salzes über Quecksilber gebracht, und letzteres zum — Pol gemacht wird; dann sammelt sich das Kalium in ihm, gleichwie ein Ammoniaksalz unter denselben Umständen Ammoniumamalgam liefert.

Die Elektrolyse der Salze unter Abscheidung des in ihnen enthaltenen Metalls betrachtet man als eine Hauptstütze für

die jetzige Ansicht von ihrer Constitution (und der der Säuren).

Faraday's Gesetz ist eine nothwendige Folge der chemischen Aequivalente und der Annahme von Molekülen.

Spekulationen über die Elementaratome.

Wir haben im Früheren gesehen (S. 363), auf welche Art der relative Werth der Atomgewichte durch Versuche ermittelt, und durch welche Mittel ihr absoluter Werth, auf eine Einheit bezogen, festgestellt wird.

Im J. 1815 behauptete Prout, alle Atomgewichte seien ganze Vielfache von dem des Wasserstoffs, und Th. Thomson machte 1825 eine Reihe von Atg.-Bestimmungen bekannt, welche diese Annahme zu bestätigen schienen. Vom theoretischen Standpunkte ist Prout's Hypothese sehr wichtig, denn sie könnte zu der Idee führen, die sogenannten Elemente seien Condensationszustände eines einzigen Grundstoffs, sie würde also die Vorstellung von der ursprünglichen Einheit der Materie unterstützen. Berzelius aber bewies, dafs gewisse Atg. unmöglich ganze Vielfache vom Wasserstoff sein können (z. B. Chlor) und auch Turner und Penny erkannten die Ungenauigkeit von Thomsons Bestimmungen. Dagegen suchte Dumas in einer 1857 erschienenen Arbeit zu zeigen, dafs die verdoppelten Atg. der Elemente Wasserstoffmultipla seien, forderte aber Hinsichts mancher neuer Bestimmungen eine mehrseitige, nicht unbegründete Kritik heraus.

Die letzte und sorgfältigste Untersuchung über die Gröfse der auf empirischem Wege bestimmten Atg. der Elemente verdanken wir Stas*). Er suchte die Körper mit vieler Mühe rein zu erhalten, arbeitete mit weit gröfseren Quantitäten und bediente sich gleichzeitig analytischer und synthetischer Methoden. Mit dem Glauben an Prout's Hypothese die Untersuchung beginnend, erhielt er in ihrem Verlauf für dasselbe Element abweichende Werthe, je nach der Natur der benutz-

*) Récherches sur les rapports réciproques des poids atomiques. Bruxelles 1860.

ten Verbindung und der Methode. Bald entsprachen die Atg. der Hypothese von Prout, z. B. die von Na, Ag, Ca, Pb, wenn sie als Funktionen des Atg. von C bestimmt wurden, bald waren sie unvereinbar mit derselben, z. B. wenn Ag aus dem Atg. von Cl und N, Pb aus denen von N und S hergeleitet wurden. Stas gelangte schliefslich zu dem Ausspruch, Prout's Hypothese sei eine durch das Experiment widerlegte Illusion.

Gewissen Einwürfen Marignac's durch neue Versuche begegnend, hat Stas gezeigt, dafs das Verhältnifs der Bestandtheile in einer Verbindung keinen Schwankungen, selbst nicht innerhalb der engsten Grenzen, unterliegt, dafs das Gesetz der Aequivalente mithin mathematisch genau ist.

Beispielsweise mögen die Atg. einiger wichtigen Elemente, wie sie Stas gefunden hat, hier stehen:

	O = 16	H = 1
H	= 1,0025	O = 15,960
N	= 14,044	14,009
Cl	= 35,457	35,368
Br	= 79,952	79,750
J	= 126,850	126,533
K	= 39,137	39,040
Na	= 23,043	22,980
Li	= 7,022	7,004
Ag	= 107,930	107,660.

Für die Anwendung, d. h. für chemische Rechnungen, lassen sich nichts destoweniger sehr viele Atg. als Vielfache vom Wasserstoff, d. h. als ganze Zahlen betrachten, weil die Differenzen so gering sind, dafs sie bei Analysen in den gewöhnlichen Fällen weit hinter den Fehlern der Arbeit zurückbleiben. Z. B.

Na	= 23,043	23	22,98	
NaCl	= 0,3936	0,3931	0,3929	Na
Na^2SO^4	= 0,3244	0,3239	0,3238	Na

(wenn Cl = 35,5, S = 32). Auf 1 Grm. dieser Salze beträgt mithin der Unterschied im berechneten Natriumgehalt höchstens 0,6 — 0,7 eines Milligramms.

Dafs aber die Atg. von Cl, Cu und einigen anderen Elementen nicht zu ganzen Zahlen abgerundet werden dürfen, ist einleuchtend. (S. die Tafel S. 22 und 23.)

Gegenseitige Beziehungen der Atomgewichte. — Ob zwei Elemente dasselbe Atg haben können, wie dies bei Mo und Ce (92) der Fall zu sein scheint, ist nicht entschieden; es wird hinsichtlich Nickel und Kobalt von Einigen geläugnet, von Anderen behauptet, wie sich aus den betreffenden Bestimmungen ergiebt.

	Ni		Co
58	Scheider		
	Sommaruga		
	Lee		
58,66	Russell (zuletzt)	58,68	Russell (zuletzt)
58,7	Marignac	58,74	Ders. (früher)
58,738	Russell (früher)	58,80	Marignac
		59	Dumas
			Lee
		60	Schneider

Ebenso ungewifs ist es, ob Pt, Jr und Os, und ob Pd, Ru, Rh gleiche Atg. haben.

Dagegen ist eine Proportionalität mancher Atg. unter Annahme der bekannten Werthe nicht zu verkennen:

O =	16	Ca =	40	Fe	56	Mo	92
S	32	Br	80	Cd	112	W	184

Li =	7	C =	12
N	14	Mg	24
Si	28	Ti	48
		Di	96

Vielleicht gehören hierher auch Co : Sn : Th; Cu : J; Cr : Ru; Nb : Ta.

Im Verhältnifs 1 : 3 und 1 : 6 stehen

Be =	9,33	O =	16	Br =	80	Ca	40
Si	28	Ti	48	U	240	U	240

Und 2 : 3

O =	16	S =	32
Mg	24	Ti	48

Schon vor langer Zeit machte L. Gmelin darauf aufmerksam, dafs die Atg. von Elementen, welche als Glieder einer Gruppe gleichsam in der Mitte zwischen zwei anderen stehen auch die arithmetischen Mittel (genau oder annähernd) de letzteren sind. Z. B.

Cl	= 35,5	S	= 32	Li	= 7	Ca	= 40
Br	80 (81,25)	Se	79 (80)	Na	23	Sr	88 (88,3)
J	127	Te	128	K	39	Ba	137

insofern

$$\frac{35{,}5 + 127}{2} = 81{,}25; \quad \frac{7 + 39}{2} = 23 \text{ u. s. w.}$$

Ueberhaupt kehrt das Fortschreiten nach 2 . 8 oder 3 . 8 mehrfach wieder:

Li Na K — C Si
7 : 23 : 39 12 : 28
Mg Ca : Sr Ba — O S Se Te
24 : 40 : 88 : 137 16 : 32 : 79 : 128

Mendelejeff hat neuerlich*) diese Beziehungen in umfassender Weise zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht, und zu zeigen gesucht, dafs die Eigenschaften der Elemente überhaupt in bestimmter Abhängigkeit von ihren Atg. stehen, und dafs diese Beziehungen die Form einer periodischen Funktion haben (das periodische Gesetz). Er ordnet die Elemente demgemäfs in 12 Reihen und 8 Gruppen, und giebt die beifolgende Tabelle**), in welcher ? vor

*) Ann. Chem. Pharm. Supplbd. 8.

**) Ein Theil dieser Beziehungen ist schon aus der Tabelle S 22 u. 23 ersichtlich.

Reihe	I. Gruppe — R^2O	II. Gruppe — RO	III. Gruppe — R^2O^3	IV. Gruppe RH^4 RO^2
1	H = 1			
2	Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27,3	Si = 28
4	K = 39	Ca = 40	· = 44	Ti = 48?
5	(Cu = 63)	Zn = 65	· = 68	· = 72
6	Rb = 85	Sr = 87	? Y = 88?	Zr = 90
7	(Ag = 108)	Cd = 112	In = 113	Sn = 118
8	Cs = 133	Ba = 137	? Di = 138?	? Ce = 140
9	(·)	·	·	·
10	·	·	? Er = 178?	? La = 180?
11	(Au = 199)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207
12	·	·	·	Th = 231

dem Symbol andeutet, dafs die Stellung, nach der Zahl, dafs das Atg. unsicher sei.

Wir gehen nicht in Einzelheiten ein, um jene Beziehungen klar zu machen, und beschränken uns darauf, die zweite und dritte Reihe hervorzuheben, in welchen sich, bei arithmetischer Progression der Atg., der Charakter der Elemente mit der Zunahme jener in beiden Reihen gleichartig ändert, so dafs analog sind: Li = Na, Be = Mg, B = Al, C = Si, N = P, O = S, Fl = Cl.

Die Glieder der paaren Reihen, und ebenso die der unpaaren Reihen, haben unter sich mehr Analogie, als die der paaren und der unpaaren.

Die Glieder der paaren Reihen liefern keine flüchtigen Verbindungen mit Wasserstoff und mit organischen Radikalen. Die zweite Reihe jedoch hat einen besonderen Charakter, denn in ihr tritt jene Eigenschaft hervor. Allein dies scheint auch einen besonderen Grund zu haben, insofern die Differenz der Atg. ihrer Glieder und der entsprechenden der folgenden Reihe = 16 ist, diese Differenz sonst aber 24 bis 28 beträgt. Mendelejeff nennt ihre Glieder typische Elemente.

Wir können nicht umhin, die Folgerungen anzuführen, welche der Genannte aus dem periodischen Gesetz ableitet.

1. Für die Systematik der Elemente. Die Stellung

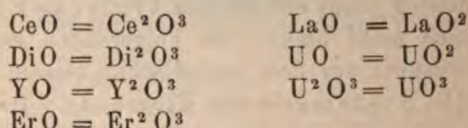
. Gruppe RH^3 R^2O^5	VI. Gruppe RH^2 RO^3	VII. Gruppe RH R^2O^7	VIII. Gruppe — RO^4
= 14	O = 16	Fl = 19	
P = 31 = 51	S = 32 Cr = 52	Cl = 35,5 Mn = 55	Fe=56; Co, Ni=59? Cu=
As=75 = 94	Se = 78 Mo = 96	Br = 80 . = 100	Ru, Rh = 104; Pd=106; Ag=1
Sb = 122	Te = 125 ? .	J = 127 .	.
. = 182	. W = 184	. .	Os = 195? Pt = 198? Ir = 197 Au = 199?
Bi = 208	. U = 240	. .	.

jedes Elements R in seiner Reihe und Gruppe wird bestimmt durch seine Nachbaren X und Y in jener, und durch zwei Elemente in dieser, nämlich R' mit nächstkleinerem, und R'' mit nächstgröſserem Atg. M. nennt das Verhältniſs der Elemente X : R : Y und das von R' : R : R'' ihre Atomanalogie, und glaubt, daſs sich die Eigenschaften von R aus den bekannten von X und Y, von R' und R'' vorausbestimmen lassen.

2. Zur Bestimmung der Atg. wenig untersuchter Elemente. Demgemäſs hat M. mehrere Atg. verändert, d. h. erhöht, nämlich

$$In = 1{,}5 \cdot 75{,}33 = 113^{*)}$$
$$Ce = 1{,}5 \cdot 93{,}33 = 140$$
$$Di = 1{,}5 \,.\, 92 = 138$$
$$La = 2 \,.\, 90 = 180$$
$$Y = 1{,}5 \,.\, 58{,}66 = 88$$
$$Er = 1{,}5 \,.\, 118{,}66 = 178$$
$$U = 2 \,.\, 120 = 240$$

so daſs:



$CeO = Ce^2O^3$	$LaO = LaO^2$
$DiO = Di^2O^3$	$UO = UO^2$
$YO = Y^2O^3$	$U^2O^3 = UO^3$
$ErO = Er^2O^3$	

Es ist hier nicht der Ort, die Gründe für und wider diese Aenderungen anzuführen.

Auch für die Correktion mancher Atg. hält M. das periodische Gesetz für geeignet, und nimmt z. B. Te = 125 (bisher 128) an, weil es gröſser als Sb und kleiner als J sein müsse.

3. Zur Betimmung der Eigenschaften noch unentdeckter Elemente. Die durch Punkte bezeichneten Stellen in der Tafel deuten die Möglichkeit der Existenz solcher Elemente an. Beispielsweise sei das hypothetische Element, dessen Atg. = 72 wäre, gewählt. Mendelejeff sucht zu zeigen, wie die Atomanalogie desselben mit Si und Sn, mit Ti und Zr (Nb) im Voraus seine Eigenschaften und die seiner Verbindungen im Allgemeinen vorausbestimmen läſst; er vermuthet seine Existenz in den natürlichen Verbindungen

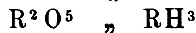
*) Dies ist inzwischen auch durch Bunsen geschehen (S. 23 u. 175).

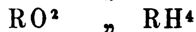
des Ti, Zr oder Nb, und hält es für möglich, dafs höhere Atg.-Bestimmungen von Ti auf seine Rechnung kommen.

4. Zur Begründung unserer Kenntnisse der Verbindungsformen, welchen das Prinzip der Substitution, das Grenzprinzip und das periodische Festigkeit verleihen. M. macht hierbei darauf aufmerksam, dafs, da 1 Elementaratom höchstens 8 Wasserstoff- und Sauerstoffäquivalente bindet, die höchsten Verbindungstufen


R^2O^7 und RH


RO^3 „ RH^2


R^2O^5 „ RH^3


RO^2 „ RH^4

bei demselben Element sich finden, für RO^4 aber keine Wasstoffverbindung vorhanden sei, und dasselbe für R^2O^3 gelte, weil RH^5 nicht existire. Die Fähigkeit der Elemente, sich mit Wasserstoff zu verbinden, nimmt in dem Maafse ab, als die, mit Sauerstoff sich zu verbinden, zunimmt, und umgekehrt.



Druck von Gebr. Unger (Th. Grimm in Berlin Schönebergerstrasse 17a.

